







MIKROSKOPISCHE

REACTIONEN.



MIKROSKOPISCHE

EACTIONEN.

EINE ANLEITUNG

ZUR

ERKENNUNG VERSCHIEDENER ELEMENTE UND VERBINDUNGEN UNTER DEM MIKROSKOP

ALS SUPPLEMENT

ZU DEN

METHODEN DER QUALITATIVEN ANALYSE.

VON

DR. K. HAUSHOFER,

o. Professor der technischen Hochschule, a. Mitglied der Königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.

MIT 137 EINGEDRUCKTEN ILLUSTRATIONEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1885.

VORWORT.

Einzelne durch die Stetigkeit ihrer Krystallformen ausgezeichnete Verbindungen dienen schon seit längerer Zeit in der chemischen Praxis zum Nachweise oder zur Controle gewisser Stoffe bei analytischen Fragen, wie z. B. das Kaliumbitartrat, das Natriumplatinchlorid, die isomorphen Chloride der Alkalimetalle etc. Aber erst seit einem Jahrzehnt fand der Gedanke, die Gegenwart gewisser Elemente durch krystallisirte Verbindungen derselben unter dem Mikroskop nachzuweisen, grössere Beachtung und wurde namentlich für petrographische Untersuchungen weiter entwickelt, so dass man jetzt schon eine Reihe von mikroskopischen Reactionen kennt, welche sich, wie z. B. der Nachweis des Natriums als Kieselfluornatrium, des Calciums als Gyps, des Urans als essigsaures Uranylnatrium, den schärfsten analytischen Methoden gleichstellen lassen. Eine grössere praktische Bedeutung müssen die mikroskopischen Methoden besonders dann gewinnen, wenn man mit sehr geringen Substanzmengen zu thun hat und wenn es sich um Stoffe handelt, für welche es an besonders empfindlichen Reactionen mangelt. Für Körper, welche in den geringsten Quantitäten so gut nach-

weisbar sind, wie Jod, Eisen, Mangan u. a. m., wird eine mikroskopische, auf Krystallbildung beruhende Reaction wohl nur ausnahmsweise gesucht und benutzt werden. Das Gleiche gilt von Stoffen, welche durch spektroskopische Wirkungen ausgezeichnet sind, wie Indium, Thallium, Lithium etc.

Leider ist die Literatur über diesen Gegenstand so zersplittert und zum Theil so wenig zugänglich, dass es für den studirenden und arbeitenden Chemiker schwer wird, davon jenen Nutzen zu ziehen, welchen die Sache gewähren könnte. Eine gedrängte Zusammenstellung der bewährtesten Untersuchungsmethoden dieser Art wird daher Manchem erwünscht sein. Die vorliegende Anleitung mag als ein dahin gehender vorläufiger Versuch gelten, dessen Mängel und Lücken von Jenen gewiss mit Nachsicht beurtheilt werden, die sich selbstthätig mit der Bearbeitung ähnlicher Probleme beschäftigten.

Dass die Methode ein gewisses Maass von Kenntnissen sowohl in der Krystallographie und Krystalloptik als auch in der Behandlung und Benutzung des Mikroskops voraussetzt, ist selbstverständlich. Für die, welche so viel Uebung im Gebrauche des Mikroskops besitzen, als heutzutage von jedem Chemiker verlangt werden kann, dürfte in der Vergleichung möglichst getreuer Abbildungen eine Unterstützung liegen, welche über einzelne Lücken in der krystallographischen Erfahrung hinauszuhelfen vermag. In der bildlichen Darstellung der Mikrokrystalle liegt demnach der Schwerpunkt einer auch für den minder Geübten brauchbaren Anweisung.

Aus demselben Grunde wurden auch die mikroskopischen Formen bekannterer Körper, z. B. des Kaliumbitartrats, des Kaliumplatinchlorids, Alauns, Gypses etc., dargestellt, da auch diese unter Umständen in Formvarianten auftreten können, welche dem Anfänger minder geläufig sind und Verwechselungen zulassen. Auch Verbindungen, welche bei manchen Reactionen als Nebenproducte erscheinen, wie z. B. Kaliumsulfat, Natriumacetat, Oxalsäure etc., sind in den Kreis der Darstellung einbezogen worden. Wo es zur raschen Orientirung dienlich scheinen konnte, ist in den Krystallen die Lage der Auslöschungsrichtungen durch ein Kreuz von Pfeilen angedeutet. Es schien endlich von Wichtigkeit, die verschiedenen Formen, in welchen eine Verbindung auftreten kann, in einer Anordnung darzustellen, die das Typische und Herrschende im Wechsel besonders hervorhebt und den inneren Zusammenhang des scheinbar Ungleichförmigen zur Geltung bringt. Deshalb wurde von der allerdings unübertrefflich getreuen Wiedergabe der Formen auf photographischem Wege abgesehen, weil in dieser doch immer nur ein specieller Fall seinen Ausdruck findet.

Die alphabetische Anordnung des Materials wurde mit Rücksicht auf die praktische Verwendbarkeit der Anleitung bei chemischen Arbeiten gewählt.

München, im Juli 1885.

Dr. K. Haushofer.



EINLEITUNG.

Die Bedingungen, unter welchen chemisch-analytische Operationen zu richtigen Ergebnissen führen, sind zwar für mikroskopische Operationen im Wesentlichen dieselben wie für Reactionen im grösseren Maassstabe. Allein da es sich bei mikrochemischen Versuchen in erster Linie darum handelt, die durch die Reactionen dargestellten Verbindungen und Niederschläge in Krystallen zu erhalten, welche jene unter dem Mikroskop wiedererkennen lassen, und da die Krystallbildung von einer Menge äusserer Umstände abhängt, so erscheint es zweckmässig, eine kurze Besprechung der wichtigsten Maassregeln für die Durchführung mikrochemischer Untersuchungen dieser Art vorausgehen zu lassen.

Die mikroskopischen Krystalle, welche zum Nachweis gewisser Stoffe dargestellt werden, bilden sich entweder als Niederschläge bei bestimmten Reactionen oder beim Verdunsten von Lösungen. Der erste Vorgang bietet für die Praxis oft, aber nicht immer, den Vorzug geringeren Zeitaufwandes. Denn in der Regel erfolgt die Ausbildung der mikroskopischen Krystalle um so vollkommener, je langsamer sie sich vollzieht. Bei der Abscheidung von krystallisirten Niederschlägen aus concentrirten Lösungen oder bei der Beschleunigung der Krystallbildung aus Auflösungen durch raschere Entziehung des Lösungsmittels entstehen meistens unvollkommen ausgebildete Krystalle, entweder Zerrformen und Krystallskelette, bei welchen zwar die innere Einheit des Krystallbaues erhalten, die gesetzmässige Anlagerung der Molekel aber in einzelnen Richtungen abnorm begünstigt, in anderen beschränkt ist — oder Aggregatformen, welche einen ganzen Complex von Krystallindividuen einschliessen, in deren Anordnung wohl meist eine annähernde Regelmässigkeit, aber auch ein grösserer Einfluss der Adhäsion und anderer zufälliger Umstände auf die Gesammt-

form nicht zu verkennen ist. Aggregat- sowie Skelett- und Zerrformen sind allerdings für manche Substanzen sehr charakteristisch, und einzelne Verbindungen können kaum anders erhalten werden als in solchen Formen, z. B. das Kupfernitrat, das Thoriumsulfat, das Chlorammonium, das Thalliumchlorid u. a. m. Man würde aber doch nur eine sehr unsichere Grundlage für die mikroskopische Analyse besitzen, wenn man den Nachweis der Stoffe lediglich auf solche Gebilde stützen wollte. Denn ganz verschiedenartige Verbindungen zeigen gleiche oder sehr ähnliche Aggregate und Zerrformen, wie z. B. die sternförmig gruppirten Nadeln, die kugeligen Aggregate, die netz- und gitterförmig angeordneten Haufwerke, die dendritischen Bildungen u. s. f. [1]). Es ist aus diesem Grunde geboten, Reactionsbedingungen aufzusuchen, unter welchen sich möglichst normale Krystalle der Verbindungen bilden. Das schliesst nicht aus, dass man auch den Formen der gestörten Bildung Beachtung schenkt. Denn zwischen diesen und den normal entwickelten Krystallen liegt gewöhnlich eine Reihe von Uebergangsformen, deren Kenntniss nicht nur für die Deutung der Zerr- und Aggregatformen, sondern auch für die diagnostische Praxis überhaupt von Werth ist.

Die Bildung normaler Krystallformen in den Niederschlägen wird in der Regel durch die Anwendung sehr weit verdünnter Lösungen begünstigt. Eine bei 15^0 gesättigte wässerige Gypslösung ist z. B. schon zu stark für die Entstehung normal entwickelter Krystalle von Calciumoxalat, und man darf sie noch mit gleichen Theilen Wasser, also bis auf $^1/_6$ Proc. Gypsgehalt verdünnen, wenn man die charakteristischen Formen des monoklinen oder tetragonalen Calciumoxalates erzielen will. Jede Beschleunigung der Bildung eines Niederschlages wirkt störend auf die Entwickelung normaler Krystalle, z. B. der Zusatz einer Substanz, welche die Löslichkeit des Niederschlages vermindert (Alkohol bei Kaliumplatinchlorid, Gyps; Ammoniak bei phosphorsaurer Ammoniakmagnesia u. s. w.).

Niederschläge, welche sich durch hohen Grad von Schwerlöslichkeit auszeichnen, sind, wie Baryumsulfat, Bleisulfat, Baryum-

---

[1]) Die von Reinsch (Berl. Ber. 1881, S. 2325) angegebenen mikroskopischen Reactionen gründen sich fast ausschliesslich auf die Beobachtung solcher Aggregatformen. Ihre Brauchbarkeit in der analytischen Praxis wird aber ausserdem wesentlich durch den Umstand beschränkt, dass dabei Lösungen vorausgesetzt werden, in welchen sich die nachzuweisenden Salze in einem bestimmten Concentrationsgrade ohne fremde Beimengungen befinden.

carbonat, Chlorsilber u. a. nur sehr schwierig in deutlichen Krystallen zu erhalten, und deshalb für mikroskopische Reactionen unmittelbar wenig geeignet.

Im Allgemeinen ist es auf die Entwickelung der Krystalle von wesentlichem Einfluss, mit welchen Substanzmengen bei der Fällung operirt wird. Bei gleichen Verdünnungsgraden der Lösungen gewinnen die Krystalle in der Regel grössere Dimensionen und bessere Ausbildung, wenn man mit grösseren Flüssigkeitsmengen operiren kann. Man wird deshalb, wenn es die zur Verfügung stehenden Substanzmengen erlauben, oft vorziehen, die Fällungen in kleinen Probirröhren vorzunehmen. Die Mehrzahl der Krystalle erlangt dabei frei schwebend ihre Ausbildung, welche dadurch ohne Zweifel eine regelmässigere werden kann. Von welcher Bedeutung dieser Umstand ist, lässt sich bei Niederschlagsoperationen auf dem Objectglase erkennen, wobei die frei schwimmenden Kryställchen oft eine andere Entwickelung zeigen als die unmittelbar auf dem Glase aufliegenden. Dieser Unterschied macht sich um so mehr geltend, je grösser die Krystalle werden.

Auch die Fällung bei höheren Temperaturen kann auf diese Weise leichter ausgeführt werden als auf dem Objectglase, wo die rasche Verdunstung ein wesentliches Hinderniss bildet, ganz abgesehen von dem Umstande, dass dazu bisweilen sogar besondere Einrichtungen des Mikroskops erforderlich werden können. Wenn die verfügbare Substanzmenge jedoch sehr klein ist, wird man vorziehen, die Fällung mit kleinen Tropfen der Lösung vorzunehmen, welche auf Objectgläser aufgesetzt sind. Meistens genügt es, mit Hülfe eines Glasstabes der Lösung einen Tropfen des nöthigen Fällungsmittels zuzusetzen ohne umzurühren. Manchmal wird man bessere Krystalle erhalten, wenn man die Einwirkung der Reagentien verzögert. Dies kann dadurch geschehen, dass man einen Tropfen der zu prüfenden Lösung unmittelbar neben den Tropfen des Reagens auf das Objectglas setzt und beide dann durch ein feines Pinselchen, durch eine Leinfaser oder einen Glasfaden in Verbindung setzt. Dadurch, dass im Verlaufe der Vermischung beider Flüssigkeiten allmälig immer schwächere Lösungen auf einander treffen, wird man successive besser entwickelte Krystalle entstehen sehen; die vollkommensten finden sich gewöhnlich in der Grenzzone der beiden sich berührenden Flüssigkeiten oder am Rande der Flüssigkeit ausserhalb der Hauptmasse des Niederschlages. Die Verwendung von Deckgläschen ist dabei unnöthig, ausser wenn Reactionen vor-

genommen werden, bei welchen irgend eine Gasentwickelung stattfinden kann. Bei Beobachtung von Fluor- und Fluorsiliciumverbindungen, welche beim Verdunsten etwa Fluorwasserstoffgas entwickeln könnten, schützt man das Objectiv durch ein vermittelst einer Hülse vorgesetztes Deckglas.

Die ersten Operationen betreffen die Ueberführung der Proben in Lösung. Zu diesem Zwecke bleibt es in manchen Fällen unerlässlich, die Substanzen zu pulverisiren, am besten im Stahlmörser (sog. Diamantmörser). Die Wahl des Gefässes für die Auflösung selbst richtet sich nach dem Auflösungsmittel. Bei Anwendung von Fluorwasserstoffsäure kann die Lösung, wenn sie unter Erwärmung vorgenommen werden soll, nur in Platingefässen geschehen. Man wählt dazu kleine, etwa $1\frac{1}{2}$ bis 3 cm im Durchmesser haltende Platinschälchen oder Platinlöffel, welche man zur Erwärmung in ein Sandbad setzt. Auch für die Auflösung durch Schwefelsäure oder Salzsäure sind Platingefässe das beste Material. Nur wenn lösliche Bioxyde oder ihre Verbindungen mit Salzsäure zu behandeln sind, ist Platin wegen der dabei stattfindenden Chlorentwickelung ausgeschlossen. Für die Behandlung leicht löslicher oder zersetzbarer Verbindungen mit Salzsäure oder Salpetersäure, z. B. für die Zersetzung von Sulfuriden, Arseniden oder Sulfosalzen, reichen Glaskölbchen aus, welche im Allgemeinen durch Säuren weniger angegriffen werden als Porcellan. — Ueber die zu mikrochemischen Versuchen nöthigen Substanzmengen lassen sich allgemeine Vorschriften kaum aufstellen. Für die Bestimmung einzelner Elemente reichen Quantitäten aus, deren Grösse lediglich durch die Möglichkeit bestimmt wird, sie noch handhaben oder überhaupt noch wahrnehmen zu können. Bei der Mehrzahl der in der Folge aufgeführten Reactionen wird man mit 1 bis 2 mg Substanz vollkommen zuverlässige Resultate erhalten, wenn der Stoff, auf welchen man prüft, nicht einen gar zu geringen Theil der untersuchten Verbindung bildet. In einem Tröpfchen einer Gypslösung, welches 10 mg wiegt, ist nur 0,03 mg Gyps oder 0,01 mg Calciumoxyd enthalten, welches unter dem Mikroskop als Sulfat oder Oxalat mit Sicherheit zu erkennen ist.

Ist eine vollständige Zersetzung nicht eingetreten, oder hat eine Abscheidung von Kieselsäure stattgefunden, so wird oft eine Filtration kaum zu vermeiden sein [1]). Dieselbe kann zweckmässig

[1]) Zur Beschleunigung der umständlichen Filtrationsprocesse mit geringen Flüssigkeitsmengen verwendet Rosenbusch (Mikrosk. Physiogr. d. Min.) einen kleinen pneumatischen Filtrirapparat.

ohne Anwendung eines Trichters ausgeführt werden, indem man das befeuchtete Filter in einen passenden Ring von Platindraht legt, der an einem kleinen Ständer sich vertical und horizontal verschieben lässt. Das Filtrat wird von einem Uhrglase aufgenommen, welches so gestellt ist, dass die Spitze des Filters gerade den inneren Rand des Uhrglases berührt. Die Filter, deren man sich dabei bedient, können (ausgebreitet) einen Durchmesser von 3 cm erhalten (s. d. Anhang).

Um die Substanzverluste bei der Filtration auf ein geringes Maass zu beschränken, versäume man nicht, die Lösungen vorher reichlich zu verdünnen; durch nachfolgendes Abdampfen wird der nöthige Concentrationsgrad leicht wieder gewonnen [1]). Es handelt sich in der Regel darum, eine Flüssigkeitsmenge zu erhalten, welche ausreicht, um sich in 10 bis 12 kleine Tropfen auf Objectgläser vertheilen zu lassen. — Wenn man den grösseren Zeitaufwand nicht in Anschlag zu bringen hat, lässt sich die Filtration dadurch umgehen, dass man die trübe Flüssigkeit in eine Glasröhre von etwa 1,5 bis 2 mm lichter Weite aufsaugt, welche zur Klärung 2 bis 3 Stunden vertical an einem Ständer befestigt wird.

Für die Fällung oder Verdunstung bei höheren Temperaturen auf dem Objectglase empfiehlt Streng [2]) ein einfaches Wasserbad, welches sich dadurch herstellen lässt, dass man eine mit Wasser gefüllte Porcellanschale mit einer Glasscheibe bedeckt, welche nur wenig über den Rand der Schale hervorsteht. Das Objectglas wird auf die Glasplatte gelegt und das Wasser zum Sieden erhitzt. Handelt es sich darum, das Objectglas Temperaturen unter der Siedehitze des Wassers auszusetzen, so legt man unter das Objectglas Scheiben von Papier oder Pappe, oder setzt auf die Glasplatte eine kleine umgestürzte Pappschachtel und bringt das Objectglas auf ihre nach oben gekehrte Unterseite.

Die Operationen zur Herstellung von Fluorverbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure ohne Anwendung der Wärme werden entweder auf durchsichtigen, geschliffenen Plättchen von Schwerspath oder auf Glasplatten, die durch einen Ueberzug von Harz geschützt sind, vorgenommen. Schwerspathplatten können öfter benutzt werden, sind jedoch schwierig zu beschaffen. Einfacher ist es, Glasplatten anzuwenden,

---

[1]) Das Abdampfen zur Concentration soll, wo es nicht die Beschaffenheit der Lösung verbietet, stets in Platingefässen geschehen.

[2]) Neues Jahrb. für Mineral. 1885, S. 25.

welche mit Canadabalsam überzogen sind. Der Canadabalsam muss bei dem Auftragen bis zum Rauchen erhitzt werden, damit er nach dem Erkalten fest genug ist. Die besseren Sorten des sogenannten Bernsteinlackes geben kalt aufgetragen einen in 24 Stunden hart auftrocknenden Ueberzug, welcher für den bezeichneten Zweck vollständig genügt. Solche mit Canadabalsam oder Firniss überzogene Gläser halten allerdings selten mehr als einen Versuch aus, da ihre Oberfläche beim Eintrocknen von Flüssigkeiten rauh wird.

Zu den unerlässlichen Bedingungen aller mikrochemischen Untersuchungen gehört die absolute Reinheit der verwendeten Reagentien; und die ersten Vorbereitungen, um mit Sicherheit zu arbeiten, betreffen die Prüfung der Säuren und Salze in dieser Hinsicht. Dies geschieht am besten ebenfalls nach mikrochemischen Methoden unter dem Mikroskop. Man prüfe die zu verwendende Salpetersäure und Schwefelsäure mit Silbernitrat oder Thalliumsulfat auf Chlor, die Salpetersäure mit Bleinitrat oder Strontiumnitrat auf Schwefelsäure, die Fluorwasserstoffsäure mit Chlornatrium auf Silicium u. s. w. Viele Präparate des Handels sind für mikrochemische Untersuchungen in Folge ihrer Verunreinigungen so wenig zu gebrauchen, dass es nöthig ist, sie selbst rein herzustellen. Ebenso ist das destillirte Wasser, dessen man sich bedient, auf seine Reinheit zu prüfen.

Ein systematischer Gang der Analyse, der für die Untersuchung aller Verbindungen anwendbar wäre, wird sich überhaupt, wo geringe Substanzmengen zur mikroskopischen Prüfung zwingen, kaum angeben lassen, weil wiederholte, ja oft einfache Trennungen durch Filtration missliche Substanzverluste bedingen und deshalb meist ganz ausgeschlossen, jedenfalls aber so viel als möglich zu vermeiden sind. In vielen Fällen, namentlich bei der Untersuchung von Mineralien, wird das äussere Ansehen, die Farbe, der Glanz, die Härte, allenfalls das durch Jodkalium-Quecksilberjodidlösung [1]) zu ermittelnde specifische Gewicht der Mineralfragmente Anhaltspunkte für die Beurtheilung geben, ob man es mit Verbindungen schwerer Metalle, mit Silicaten oder mit kieselsäurefreien Salzen der Erd- und Alkalimetalle zu thun habe. Für einzelne dieser Gruppen ist es eher möglich, ein methodisches Verfahren der Analyse ohne Trennungen auch bei geringen Substanzmengen durchzuführen. Solche Methoden für

---

[1]) Vergl. V. Goldschmidt, N. Jahrb. f. Min. 1881, I. Beilage-Bd., S. 179.

die gesteinsbildenden Silicate haben Bořicky und neuerdings Behrens angegeben. Bořicky's Methode[1]) gründet sich auf die Eigenschaft der Kieselfluorwasserstoffsäure, beim Verdunsten Fluorwasserstoff zu entwickeln und dadurch Silicate selbst ohne Anwendung der Wärme sehr energisch zu zersetzen. Kalium, Natrium, Lithium, die Metalle der alkalischen Erden sowie Eisen und Mangan bilden dabei krystallisirbare Fluorsiliciumsalze, welche durch ihre Formen unterschieden werden. Bořicky verfährt in der Weise, dass er Mineralfragmente von Stecknadelkopfgrösse oder ausgelöste Splitter von Dünnschliffen auf einem Objectglase, welches durch einen Ueberzug von Canadabalsam geschützt ist, mit einem Tropfen einer 3- bis 4proc. Kieselfluorwasserstoffsäure verdunsten lässt. Silicate, welche dadurch keine genügende Zersetzung erfahren, werden in gleicher Weise mit mässig starker Fluorwasserstoffsäure behandelt. Nach 2- bis 6 stündiger Einwirkung ist die Zersetzung in der Regel soweit vorgeschritten, dass die entstandenen krystallisirten Fluordoppelsalze Anhaltspunkte zur Erkenntniss der basischen Bestandtheile des Silicates geben. Bořicky's Methode, welche durch ihre Einfachheit ausgezeichnet ist, da sie weder Gefässe noch Filtrationen verlangt und im Wesentlichen auf der Anwendung eines einzigen Reagens beruht, giebt in Bezug auf den Nachweis von Kalium und Natrium vorzügliche, für die Erkennung des Calciums meist gute Resultate. Minder zuverlässig sind die Krystallbildungen für die Unterscheidung von Calcium und Strontium, sowie für den Nachweis von Lithium, Magnesium, Eisen und Mangan, für welchen dann andere Reactionen beigezogen werden müssen. Ein weiterer Uebelstand der Methode liegt in der gleichzeitigen Bildung von Aluminiumdoppelfluoriden, welche nicht deutlich krystallisiren, sondern als krystallinische weisse Krusten auftreten und die Beobachtung der anderen normalen Krystallbildungen oft erschweren. Neben diesen Mängeln, welche die Brauchbarkeit der Methode allerdings auf eine kleine Gruppe von Silicaten beschränken, fällt der etwas lästige Umstand, dass man für jede Untersuchung ein neu präparirtes Objectglas zu verwenden hat, nicht schwer ins Gewicht.

Behrens' mikrochemische Methoden[2]), welche sich ebenfalls vorzugsweise auf die Untersuchung der petrographisch wichtigen

---

[1]) Archiv f. d. naturhist. Landesdurchforschung Böhmens 1877.

[2]) Verslagen en Mededeelingen d. k. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1881. II. Reeks. Natuurkunde, 17. Deel.

Silicate beziehen, gehen von einer vollständigen Zersetzung der Mineralproben durch Fluorwasserstoffsäure und Entfernung des Fluorsiliciums durch Abdampfen mit Schwefelsäure aus. Die gepulverten Mineralproben, von welchen unter Umständen Bruchtheile eines Milligrammes für die Untersuchung ausreichen, werden zuerst mit Fluorwasserstoffsäure, hierauf mit concentrirter Schwefelsäure in kleinen Platinschälchen bis eben zur Trockniss abgeraucht, der Rückstand mit Wasser behandelt und die Lösung vermittelst Capillarröhren tropfenweise auf Objectgläser vertheilt. Durch eine Reihe von Reactionen lassen sich in der Lösung die vorhandenen basischen Bestandtheile nachweisen. Im Rückstande finden sich neben Gyps, der zum Theil auch in Lösung geht und beim Verdunsten derselben auf dem Objectglase zuerst in seinen Krystallen erscheint, die unlöslichen Sulfate von Baryum und Strontium, welche durch Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure gelöst werden und aus der Lösung beim Erkalten in Krystallen sich abscheiden. Ein ganz besonderes Verdienst hat sich Behrens durch den bisher schwierigen mikroskopischen Nachweis von Aluminium als Cäsiumalaun, sowie durch die Methoden zum Nachweis von Fluor, Bor und Silicium vermittelst einer Destillation im kleinsten Maassstabe erworben [1]).

Nach der Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure befinden sich die basischen Bestandtheile im Rückstande als Sulfate. In vielen Fällen ist es erwünscht, dieselben als Chloride in Lösung zu bekommen. Man dampft zu diesem Zwecke den Rückstand von der Behandlung mit Flusssäure mehrmals mit concentrirter Salzsäure ab.

Für Substanzen aus der Gruppe der Schwermetalle und ihrer Verbindungen ist es wegen der grösseren Anzahl von Stoffen, welche an ihrer Zusammensetzung Theil nehmen können, schwieriger, einen systematischen Gang der Operationen vorzuschreiben, als bei den gesteinsbildenden Silicaten. Die Untersuchung wird sich meistens in zwei Unterfragen theilen: in die Ermittelung der elektronegativen Bestandtheile und in die der Metalle. In

---

[1]) Eine gedrängte Zusammenstellung der Untersuchungsmethoden von Bořicky und Behrens hat neuerdings E. Hussak in seiner „Anleitung zum Bestimmen der gesteinsbildenden Mineralien" (Engelmann, Leipzig 1885, S. 42 ff.) gegeben. Einen sehr werthvollen Beitrag zur mikrochemischen Prüfung der gesteinsbildenden Silicate brachte A. Streng (N. Jahrb. f. Min. 1885, S. 21 ff.). Der Verfasser konnte denselben, da die vorliegende Arbeit im Manuscript schon abgeschlossen war, nur noch theilweise verwerthen.

manchen Fällen, z. B. bei einfachen Sulfuriden und Oxydsalzen, reicht man mit einer einzigen Untersuchungsreihe aus, indem man eine Auflösung in Salpetersäure vorausgehen lässt. Man verdampft die Lösung bis fast zur Trockniss und verdünnt mit Wasser. Eine dabei entstehende Trübung deutet auf Antimon oder Wismut, Rückstände können Schwefel, schwefelsaures Blei, Arsensäure, basische Arseniate des Eisens, Zinnsäure, Antimonsäure, unzersetztes Mineral sein, auf welche Körper dann speciell zu prüfen ist. Die Lösung wird in kleinen Tropfen auf mehrere Objectgläser vertheilt und in denselben mit Chlornatrium oder Salzsäure auf Silber und Blei, mit Ferrocyankalium auf Eisen, mit Oxalsäure auf Kupfer, Zink, Blei, Silber, mit Strontiumnitrat auf Schwefelsäure, mit molybdänsaurem Ammon oder bei Abwesenheit von Chlor mit Silbernitrat auf Arsensäure (und Phosphorsäure) geprüft.

Bisweilen lassen sich durch Sublimation im Glaskölbchen Trennungen erzielen, welche die Aufgabe wesentlich erleichtern. So kann z. B. aus manchen Sulfiden Schwefel, aus Arseniden Arsen, aus Sulfosalzen Schwefelarsen und Schwefelantimon, aus Verbindungen, welche Quecksilber enthalten, durch Zusatz von Eisenpulver metallisches Quecksilber abdestillirt werden. Indem man den Theil des Kölbchens mit dem Sublimat von dem unteren Ende mit den Metallen abschneidet und beide gesondert behandelt, wird man Lösungen erhalten, in welchen auf eine geringere Anzahl von Stoffen zu prüfen ist. In manchen Fällen ist ein besseres Resultat durch Erhitzung der Probe im offenen Glasröhrchen zu gewinnen.

Vollständiger lässt sich die Scheidung zwischen den elektronegativen und positiven Bestandtheilen durch eine Schmelzung der Sulfide, Arsenide, Sulfosalze mit Kaliumnitrat erreichen. Dieselbe wird vor dem Löthrohr auf einem Scherben von einer Porcellanschale ausgeführt [1]). Wenn man hierauf das Schmelzproduct in Wasser löst, enthält der unlösliche Rückstand die Metalle als Oxyde, während die Lösung die Kaliumsalze der Schwefelsäure, Arsensäure, Antimonsäure, Tellursäure und Selensäure enthalten kann, ausserdem der Mangansäure, Chromsäure, Zinnsäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure. Der

---

[1]) Wenn man genügende Sicherheit über die Gegenwart oder Abwesenheit des Eisens hat, lässt sich die Schmelzung auch wohl in einem Eisentiegelchen oder einem eisernen Löffel ausführen.

Rückstand wird zunächst in einem Reagenskolben durch Aufgiessen von Wasser, Absitzenlassen und Decantiren gewaschen, was sich in der Regel ohne erhebliche Substanzverluste ausführen lässt, und hierauf in Salpetersäure gelöst.

Die Schwierigkeit, bei Anwendung geringer Substanzmengen praktisch eine Reihe von Trennungen vollständig durchzuführen, muss von der Aufstellung eines systematischen Ganges der Untersuchung abschrecken. Für denjenigen, welcher einige Kenntniss, der Mineralien und Gesteine besitzt, handelt es sich ohnedies in den meisten Fällen nur darum, eine aus der äusseren Beschaffenheit einer Mineralsubstanz geschöpfte Vermuthung durch eine oder ein paar controlirende Reactionen zu bestätigen.

Schliesslich bedarf es kaum der Bemerkung, dass die Charakteristik der Mikrokrystalle ohne Beiziehung ihrer optischen Eigenschaften nur eine unvollständige und ungenügende ist. Deshalb muss mit dem Studium der Krystallformen, welche den Nachweis einer Substanz vermitteln, immer auch die Untersuchung der Krystalle im polarisirten Lichte verbunden sein. Die optische Charakteristik gewinnt bei den Mikrokrystallen dadurch an Bedeutung, dass die Winkelmessungen an denselben nicht die Schärfe erreichen, wie an grösseren Krystallen, ferner aber auch durch den Umstand, dass optische Anomalien an mikroskopischen Krystallen seltener sind als an grossen [1]).

Die sogenannten mineralogischen Mikroskope, welche gegenwärtig in den grösseren Werkstätten Deutschlands hergestellt werden, entsprechen in ihrer Einrichtung allen Anforderungen, welche in dieser Richtung an sie gestellt werden. Sie besitzen unter dem drehbaren und möglichst genau centrirbaren Objecttisch einen polarisirenden, über dem Ocular einen analysirenden Nicol. Ein Ocular mit Fadenkreuz gestattet unter Mitwirkung des drehbaren, mit einem getheilten Limbus versehenen Objecttisches eine bestimmte Kante oder Axe eines Krystalles einzustellen und die ebenen Winkel horizontal liegender Flächen und den Winkel zu messen, welchen die Auslöschungsrichtungen mit irgend einer Kante bilden. In manchen, allerdings selteneren Fällen kann auch die Anwendung des sog. Calderon'schen Oculares zur Darstellung des Polarisationsbildes optisch einaxiger oder

[1]) Die Ermittelung der absoluten Grösse von Krystallen hat für die diagnostische Praxis nicht den Werth wie bei Objecten der organisirten Natur. Deshalb ist von einer Grössenangabe der Krystalle im Allgemeinen abgesehen worden.

optisch zweiaxiger Krystalle mit sehr kleinem Axenwinkel von Werth sein.

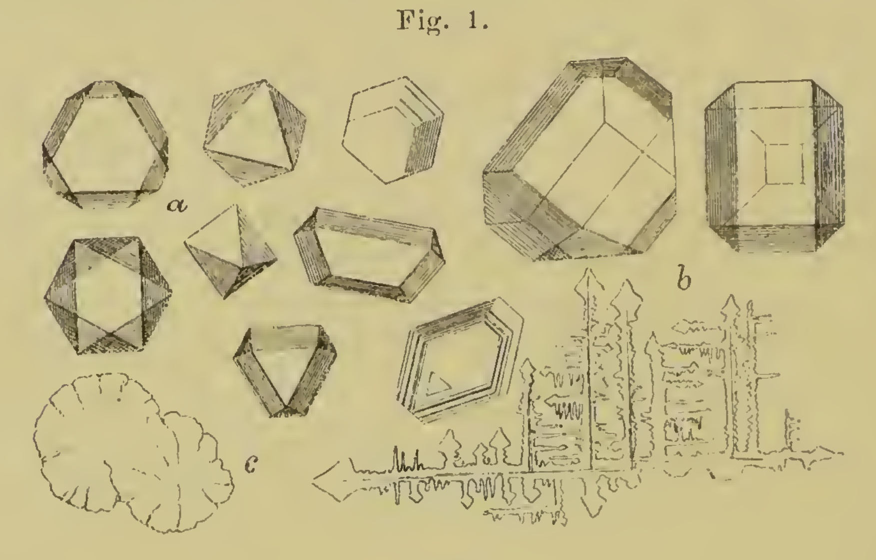
Es liegt nicht in der Aufgabe dieses Leitfadens, eine Anweisung zum Gebrauche des Mikroskopes und zu krystallographisch-optischen Untersuchungen zu geben. In dieser Beziehung muss auf die Lehr- und Handbücher über Mikroskopie verwiesen werden — z. B. das vorzügliche Compendium von L. Dippel: Das Mikroskop, II. Aufl. 1883 (Vieweg, Braunschweig); P. Hartig, Das Mikroskop; J. Wiesner, Einleitung in die techn. Mikroskopie u. a. m.

---

§. 1. Aluminium.

Für den mikroskopischen Nachweis von Thonerde verdankt man Behrens[1]) eine vortreffliche Methode, welche auf der Bildung des schwer löslichen Cäsiumalauns beruht. Die zu unter-

Fig. 1.



Alaun.

suchende Probe wird als Sulfat in Lösung gebracht, von der Lösung ein Tröpfchen auf ein Objectglas gesetzt und ein ganz kleines Körnchen Cäsiumchlorid, nach Streng[2]) besser saures Cäsiumsulfat, oder eine geringe Menge dieses Salzes in wässeriger Lösung hinzugefügt. Nach kurzer Zeit, bei sehr verdünnten Lösungen jedenfalls beim Verdunsten, zeigen sich die klaren, scharf ausgebildeten Krystalle von Cäsiumalaun, unter welchen das nach einer Fläche tafelförmige Oktaëder gewöhnlich vorherrscht (Fig. 1 a).

Nach Streng kann man sich zur Bildung der Alaunkrystalle auch des Zusatzes von Kaliumbisulfat bedienen. Doch ist es dabei in der Regel erforderlich, verdünnte Lösungen weiter eindunsten zu lassen, da der Kaliumalaun leichter löslich ist als der

---

[1]) l. c. [2]) A. a. O. S. 42.

Cäsiumalaun. Die flachen Oktaëder des Kaliumalauns, welche oft als sechsseitige Tafeln erscheinen, zeigen sich im polarisirten Lichte nicht selten anisotrop und zerfallen zwischen gekreuzten Nicols in sechs Sectoren von verschiedener Helligkeit.

Eine Verwechselung derselben wäre mit gewissen Formen des Kaliumsulfates (§. 19 f.) möglich.

Die meisten Aluminiumverbindungen des Mineralreiches sind schwer zersetzbar und werden am besten durch Schmelzen des feinen Pulvers mit Fluorammonium und Salzsäure im Platinlöffel und darauf folgendes Abrauchen mit Schwefelsäurehydrat in Sulfate übergeführt; manche, wie z. B. Beryll, Korund, bedürfen eines wiederholten Zusatzes von Fluorammonium, um genügend aufgeschlossen zu werden. Es ist rathsam, das Abrauchen mit Schwefelsäure nicht bis zum vollständigen Verjagen derselben, sondern nur bis eben zur Trockniss fortzusetzen, weil das Aluminiumsulfat sehr leicht seine Schwefelsäure verliert und dadurch in Wasser unlöslich wird.

Manche natürliche Aluminiumverbindungen, wie die plagioklastischen Feldspathe, einige Glimmerarten, die Thone etc., werden schon durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure soweit zersetzt, als für den Nachweis von Thonerde nöthig ist.

Reine Lösungen von Kaliumalaun liefern beim Verdunsten auf dem Objectglase nicht selten Krystallskelette, wie in Fig. 1 b, und Aggregate wie 1 c.

Aus wässerigen Lösungen des Thonerdesulfates krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrat, $Al_2S_3O_{12} + 18H_2O$, in undeutlichen, stern- und fächerförmig angeordneten flachen Krystallnadeln, welche parallel und rechtwinkelig zu ihrer Längsaxe auslöschen.

§. 2. Ammonium.

Der beste mikroskopische Nachweis des Ammoniums gründet sich auf die Bildung der Krystalle von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia (s. u. Magnesium) durch Magnesiumsulfat und Natriumphosphat in einer ammoniaksalzhaltigen Lösung. Man setzt derselben Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu; Kalisalze sind zu vermeiden, da das Kaliumsalz ein mit dem Ammoniumsalz morphologisch übereinstimmendes Magnesiumdoppelsalz bildet.

§. 3. Antimon.

Die sehr empfindlichen Löthrohrreactionen des Antimons machen einen Nachweis desselben durch Mikrokrystalle in der Regel entbehrlich. Wo ein solcher gesucht werden sollte, lässt sich das Natriumpyroantimoniat dafür anwenden. Man schmelze ein Körnchen der Antimonverbindung mit dem drei- bis sechsfachen Volum von Kaliumnitrat (Antimoniate mit Kaliumcarbonat), am besten auf einem Porcellanscherben oder in einem Glaskölbchen und lauge das Schmelzproduct zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser aus[1]). Die zuletzt erhaltene Lösung giebt mit verdünnter Chlornatriumlösung den Krystallabsatz von Natriumpyroantimoniat, bei starker Verdünnung erst nach einiger Zeit (s. u. Natrium und Fig. 81).

Auch das in §. 24 c. und Fig. 76 behandelte Magnesiumpyroantimoniat könnte zum Nachweis der Antimonsäure in derselben Lösung dargestellt werden.

Bei der Zersetzung von Antimonmetallen, Schwefelantimon oder Antimonsulfosalzen durch mässig starke Salpetersäure (spec. Gew. 1,3) geht ein Theil des Antimons in Lösung und fällt beim Verdünnen mit Wasser als eine weisse Trübung oder in kleinen Flocken wieder aus. Eine Verwechselung mit Wismut ist dabei nicht wahrscheinlich, weil das ausfallende basische Wismutsalz gewöhnlich sogleich oder nach kurzer Zeit krystallinisch wird (s. u. Wismut). Ueberdies unterscheidet sich der bei Antimonverbindungen entstehende weisse Niederschlag dadurch, dass er sich bei Zusatz von gesättigter Oxalsäurelösung auflöst; beim Verdunsten der Lösung erscheinen neben den Krystallen der Oxalsäure (Fig. 62) kugelige, büschel- und garbenförmige Krystallaggregate, seltener einzelne flache Nädelchen, welche parallel zu ihrer Längsrichtung auslöschen und wahrscheinlich dem Antimonyloxalat $SbOHC_2O_4 + 1/2 H_2O$ angehören.

Erhitzt man Antimonmetalle oder Antimonsulfosalze im offenen Glasrohre, so bildet sich ein weisses Sublimat von Antimonoxyd, welches unter dem Mikroskop als eine Lage von farblosen Körnchen erscheint; nicht selten finden sich dabei vollkommen ausgebildete Oktaëder und Würfel (Senarmontit).

---

[1]) Bei sehr geringen Substanzmengen zieht man gleich mit heissem Wasser aus.

§. 4. Arsen.

Arsensäure und arsensaure Salze in neutraler oder schwach alkalischer Lösung geben mit Magnesiumsulfat und Chlorammonium krystallisirte Niederschläge das Salzes $Mg . NH_4 . AsO_4, 6H_2O$, mit dem analogen Phosphat in den Formen und den Entstehungsbedingungen vollkommen übereinstimmend (s. u. Magnesium und Fig. 74). Hinsichtlich der Unterscheidung derselben durch Silbernitrat s. u. Phosphor.

Arsenmetalle, Arsensulfosalze und arsenigsaure Salze werden durch Abdampfen mit concentrirter Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Kaliumnitrat in wasserlösliche Arseniate übergeführt [1]; bei Gegenwart von Antimon kann man, um letzteres in eine unlösliche Verbindung zu verwandeln, zur Schmelzung Natriumnitrat anwenden.

Der weisse Beschlag, welchen Arsenmetalle und Arsensulfosalze beim Erhitzen im offenen Glasrohre geben, erscheint unter dem Mikroskop in der Regel krystallisirt; er zeigt die Oktaëder und Hexaëder der arsenigen Säure und ist von der auf gleiche Weise zu erhaltenden antimonigen Säure der Form nach nicht zu unterscheiden.

Ueber den krystallisirten Niederschlag von Silberarseniat s. u. Phosphor und Fig. 90, Silberarsenit s. u. Silber und Fig. 97. Bei der Zersetzung vieler Arsenide und Arsensulfosalze mit (nicht concentrirter) Salpetersäure bildet sich arsenige Säure, welche beim Verdunsten eines Tropfens der Lösung sich sehr bald in kleinen, scharfen Oktaëdern abscheidet. Die Krystalle können mit jenen des Bleinitrates verwechselt werden, welches sich unter ähnlichen Umständen bei Gegenwart von Blei bilden kann; durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff lässt sich das Bleisalz leicht unterscheiden (s. u. Blei, §. 7 a.).

§. 5. Baryum.

Das Baryum kann mikroskopisch als a) Sulfat, b) Chromat, c) Fluosilicat, d) Carbonat und e) Oxalat nachgewiesen werden;

---

[1]) Bei Gegenwart von Zinn kann sich unlösliches arsensaures Zinnoxyd bilden, bei Gegenwart von Wismut unlösliches Wismutarseniat. Vergl. §. 45.

in einzelnen Fällen kann auch die Kenntniss der Formen des Arseniates und Nitrates von Nutzen sein. In Lösungen, welche neben Baryum auch Strontium enthalten, gewährt nur die Abscheidung als Kieselfluorbaryum oder Baryumchromat sicheren Aufschluss. Sind nebenbei nur Calcium und Magnesium vorhanden, so ist die Abscheidung des Baryums als Sulfat ausführbar. Die Methoden, welche auf der Bildung von Carbonat, Oxalat und Arseniat beruhen, schliessen die Gegenwart von Strontium und Calcium aus.

a. Baryumsulfat.

Das Baryumsulfat kann bei Fällungen von Barytlösungen durch Schwefelsäure oder lösliche Sulfate nicht in Krystallen erhalten werden; selbst der Niederschlag, welchen eine Lösung

Fig. 2.



Baryumsulfat aus concentrirter Schwefelsäure.

von Strontiumsulfat in Barytlösungen hervorbringt, besteht nur aus kleinen Körnchen und Flocken von unregelmässiger Form. Um das Salz in erkennbaren mikroskopischen Krystallen zu gewinnen, löst man es durch Erhitzen in einer zureichenden Menge concentrirter Schwefelsäure und setzt einen Tropfen der klaren, heissen Lösung auf ein Objectglas. Mit dem Erkalten scheiden sich bald sehr kleine, gewöhnlich rectanguläre Täfelchen, bisweilen tonnenförmig gewölbt, sehr selten rhombisch-tafelförmige Krystalle von Baryumsulfat ab (Fig. 2 a). War die concentrirte Schwefelsäure in der Siedehitze mit Baryumsulfat nahezu gesättigt, so scheidet sich das Salz beim Erkalten in sehr charakteristischen x-förmigen Krystallskeletten ab (Fig. 2 b). Dieselben sind in morphologischer Hinsicht Individuen, löschen zwischen gekreuzten Nicols einheitlich aus und zwar in Richtungen, welche die Winkel zwischen den Schenkeln des x halbiren. Es sind die Skelettformen, die aus der rectangulären Tafel durch einen in der Richtung der Diagonalen beschleunigten Stoffansatz hervorgehen. Nicht selten sind einzelne Glieder des Skelettes verküm-

mert, wodurch dreizackige und zweigliedrige Formen wie in Fig. 2 c entstehen. Das natürliche krystallisirte Baryumsulfat (Schwerspath) wird als feines Pulver von concentrirter Schwefelsäure ebenso aufgelöst wie das gefällte.

Mineralproben, in welchen das Baryum als Sulfat nachgewiesen werden soll, werden als feines Pulver im Platinlöffel mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit bis zum Rauchen derselben erhitzt und schliesslich ein Tröpfchen der Lösung auf das Objectglas gesetzt. Hat man es mit Silicaten zu thun, welche durch concentrirte Schwefelsäure nicht zerlegt werden, so muss man ein Abrauchen mit starker Fluorwasserstoffsäure oder mit Fluorammonium und Salzsäure vorausgehen lassen.

Gemenge von gleichen Theilen Baryum- und Strontiumsulfat in concentrirter Schwefelsäure gelöst, liefern beim Erkalten Krystalle, welche bloss die Formen des Strontiumsulfates zeigen.

Wenn es sich also darum handelt, in einem solchen Rückstande Baryum *neben* Strontium nachzuweisen, wird es nöthig, denselben im Platinlöffel durch Schmelzen mit der dreifachen Menge Natriumcarbonat aufzuschliessen, mit heissem Wasser durch Decantiren reichlich auszuwaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt, den Rückstand in Salpetersäure oder Salzsäure aufzulösen und nach b. zu behandeln.

Die Sulfate des Strontiums und Bleies sind zwar isomorph mit dem Baryumsulfat; auf gleiche Weise dargestellt charakterisiren sich jedoch die Krystalle der ersten beiden Salze — sofern sie rein genug sind — dadurch, dass sie vorherrschend in Täfelchen von *rhombischen* Umrissen auftreten, deren Auslöschungsrichtungen diagonal liegen, während das Baryumsulfat nur höchst selten solche Formen zeigt.

b. Baryumchromat.

In sauren Baryumlösungen bringt neutrales chromsaures Kalium einen gelben Niederschlag von Baryumchromat hervor, welcher bei hinlänglicher Verdünnung der Lösung in sehr kleinen, aber charakteristisch entwickelten Krystallen erscheint. Einfache Krystalle, welche verhältnissmässig selten auftreten, bilden kleine, beiderseits gespitzte Nädelchen, deren Auslöschungsrichtungen — wegen der Kleinheit der Krystalle manchmal kaum zu erkennen — parallel und rechtwinkelig zur Längsaxe liegen. Gewöhnlich sind die Krystalle jedoch als x-förmige Skelette

ausgebildet, welche bei verzögerter Fällung oft sehr zierliche Formen zeigen (Fig. 3).

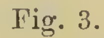
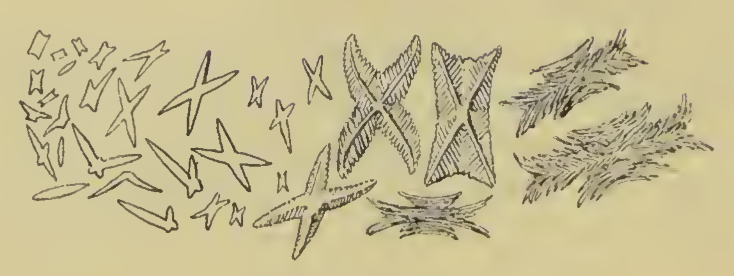


Fig. 3.



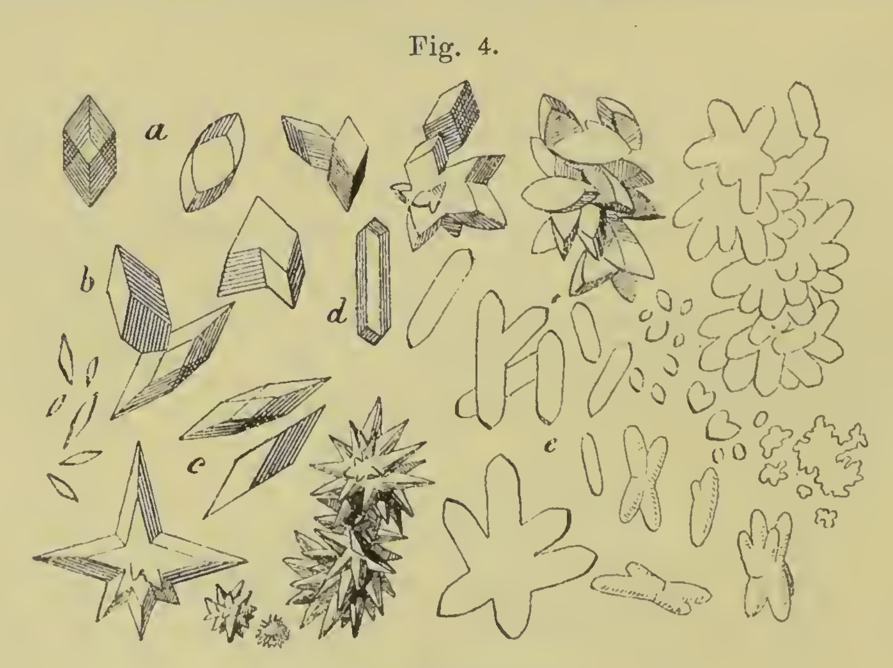
Baryumchromat.

Wenn die Lösung sauer war, wird die Reaction durch die Gegenwart der übrigen alkalischen Erden nicht beeinträchtigt, da deren Chromate selbst in Essigsäure löslich sind.

c. Kieselfluorbaryum[1]).

Aus neutralen oder nur schwach sauren Baryumlösungen fällt Kieselfluorwasserstoffsäure einen krystallinischen Niederschlag

Fig. 4.



Kieselfluorbaryum.

von Kieselfluorbaryum, $BaSiF_6$, welcher gewöhnlich in elliptischen, kugeligen und wetzsteinförmigen Körperchen erscheint, aus ge-

[1]) Vergl. Stolba, Journ. prakt. Chem. 96, 305; Autor, Zeitschr. f. Kryst. 1879, S. 53.

nügend verdünnten Lösungen aber in scharf ausgebildeten spitzen Rhomboëdern erhalten werden kann (Fig. 4). Der ebene, spitze Flächenwinkel der am häufigsten vorkommenden Rhomboëderform (Fig. 4 a) beträgt 69° 15′; es kommen auch Rhomboëder vor, an welchen die entsprechenden Winkel 45° 18′ und 40° 22′ messen (Fig. 4 b und 4 c). Ausserdem findet man Formen, welche eine Combination des Prismas mit einem stumpfen Rhomboëder darstellen (Fig. 4 d). Die gewöhnlichsten Kümmerformen (Fig. 4 e) scheinen sich dieser Combination anzureihen.

d. Baryumcarbonat.

Nur aus sehr weit verdünnten Baryumlösungen bildet der Niederschlag, welchen man durch kohlensaures Ammonium bei gewöhnlicher Temperatur erhält, Krystalliten von bestimmter Form. Dieselben stellen in der Regel sehr kleine, oft in der

Fig. 5.

Baryumcarbonat.

Mitte etwas verdickte, an den Enden gegabelte oder auch abgerundete Nädelchen dar (Fig. 5), welche im Allgemeinen mit den Formen des künstlich dargestellten Arragonits (Fig. 22 c) und Strontiumcarbonats (Fig. 103) eine gewisse Aehnlichkeit zeigen und wie diese parallel ihrer Längsaxe auslöschen. Wenn die Baryumlösungen etwas stärker sind, bilden sich aus heisser Lösung verfilzte Massen von feinen, oft gekrümmten Nadeln, aus kalter Lösung garbenförmige Krystallbüschel oder dendritisch verästelte Haufwerke.

e. Baryumoxalat.

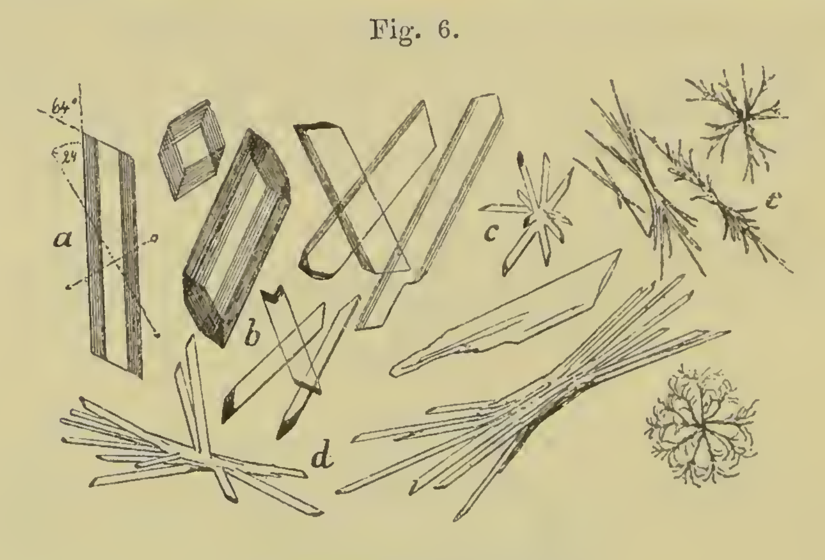
α. Kalt gefällt.

Oxalsaures Ammon fällt aus neutralen oder sehr schwach sauren Baryumlösungen einen Niederschlag von Baryumoxalat, welcher gewöhnlich in eigenthümlich verästelten Aggregatformen erscheint [Fig. 6 c, d, e (a. f. S.)], aus sehr verdünnten Lösungen aber in schönen glänzenden Prismen erhalten werden kann (Fig. 6 a).

Dieselben gehören dem monoklinen System an und zeigen gewöhnlich die Flächen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . 0P$. An Exemplaren, welche auf der Fläche $\infty P \infty$ liegen, kann man sowohl die Auslöschungsschiefe als auch den Winkel β der Basis zur Verticalaxe bestimmen. Eine Auslöschungsrichtung bildet mit der Verticalaxe (hinten) einen Winkel von 24°; der Winkel β (= dem ebenen spitzen Winkel der Fläche $\infty \bar{P} \infty$) beträgt 64° (63° 54′ [1]).

Bringt man die Krystalle mit einem Tropfen Schwefelsäure zusammen, so zeigt sich nur anfangs eine schwache Einwirkung, indem ihre Oberfläche ein wenig rauh und trübe wird; bei fernerer Einwirkung bleiben sie unverändert, weil die entstandene Rinde von Baryumsulfat sie vor der weiteren Zersetzung durch Schwefel-

Fig. 6.



Baryumoxalat, kalt gefällt.

säure schützt. Sie unterscheiden sich dadurch merklich von dem oft ähnlich gestalteten Strontiumoxalat.

β. Heiss gefällt.

Ein Baryumoxalat von wesentlich anderen Formen erhält man bei der Fällung von Baryumsalzen in der Siedehitze. Der dabei sich bildende Niederschlag ist bei ausreichender Verdünnung der Lösungen stets krystallisirt und erscheint in dünnen, farblosen Lamellen, welche einen ausgesprochen rhombischen Habitus besitzen und oft an die Formen des Chlorbaryums erinnern. Die einfachsten Krystalle stellen langgezogene, sechs-

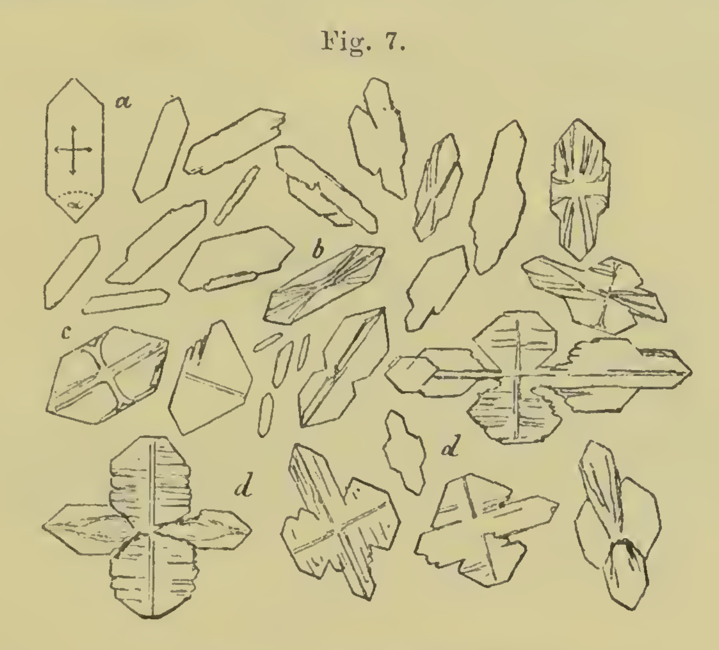
---

[1]) Ueber die Krystallform des Salzes vergl. Loschmidt, Wien. Akad. Ber. 51.

eckige Tafeln dar, welche am Ende einen ebenen Winkel $\alpha = 88^0$ messen lassen (Fig. 7 a).

Grössere Krystalle zeigen häufig ein symmetrisch angeordnetes System von stärkeren Rippen, welche von der Mitte aus schief nach den Enden zu verlaufen (Fig. 7 b); andere Krystalle, wie Fig. 7 c, besitzen zwei symmetrisch liegende, rechtwinkelige Rippen. Besonders charakteristisch sind die eigenthümlichen viergliederigen Skelettformen, Fig. 7 d, welche man für Zwillingsverwachsungen halten könnte. Die leicht zu verfolgenden Uebergänge in die einfachen Formen lassen jedoch erkennen, dass man es hier mit Wachsthumsformen zu thun hat. Die Krystalle zeigen eine ziemlich lebhafte Polarisation und löschen nach den Symmetrielinien aus.

Fig. 7.



Baryumoxalat, heiss gefällt.

Es empfiehlt sich, die Fällung auf dem Objectglase selbst vorzunehmen, indem man dasselbe mit einem Tropfen der zu prüfenden Lösung auf eine Blechtafel legt, diese von unten bis zum Rauchen des Tropfens erhitzt und dann ein Tröpfchen Ammoniumoxalat zusetzt.

f. Baryumarseniat[1]).

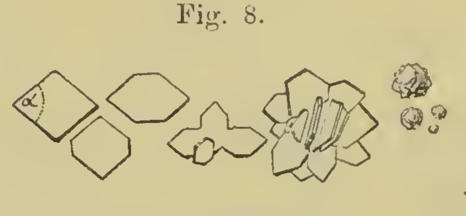
Bei der Prüfung auf Schwefelsäure mit Baryumsalzen kann es vorkommen, dass aus Lösungen, welche Arsensäure enthalten,

[1]) Autor, Zeitschr. f. Krystallogr. 1879, S. 56.

ein dem Baryumsulfat ähnlicher weisser Niederschlag des Arseniates $2BaO.H_2O.As_2O_5$ sich bildet. Dieser löst sich jedoch in Säuren und ist ausserdem aus verdünnten, etwas sauren Lösungen stets in deutlichen Krystallen zu erhalten, welche vorherrschend dünne Täfelchen von rhombischen Umrissen mit einem spitzen ebenen Basiswinkel $\alpha = 78^0$ und diagonalen Auslöschungen darstellen (Fig. 8). Aus stärkeren Lösungen bilden sich oft kugelige Aggregate solcher Tafeln. Der Niederschlag ist gewöhnlich anfangs flockig und krystallisirt erst nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit.

In neutralen und alkalischen Lösungen bilden sich nur voluminöse, flockige Niederschläge.

Fig. 8.



Baryumarseniat.

Das analog zusammengesetzte Phosphat bildet sich unter ähnlichen Verhältnissen und besitzt dieselben Formen.

g. Baryumnitrat.

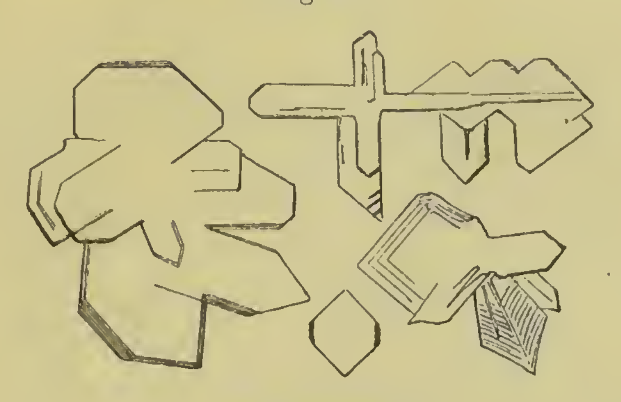
Das Baryumnitrat, welches für den mikroskopischen Nachweis der Salpetersäure von Interesse ist, krystallisirt tesseral und scheidet sich beim Verdunsten wässeriger Lösungen vorzugsweise in Hexaëdern, seltener in Oktaëdern ab, welche nach einer Fläche tafelförmig sind wie die Alaunoktaëder. Lässt man an die Krystalle einen Tropfen Schwefelsäure herantreten, so werden sie trübe und rissig, indem sie sich oberflächlich in Sulfat umsetzen.

h. Chlorbaryum.

Das bei manchen Reactionen nebenbei auskrystallisirende Chlorbaryum ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich und bildet beim Verdunsten seiner Lösungen vorherrschend tafelförmige Krystalle, welche dem rhombischen System angehören und gewöhnlich die Combination $0P . \infty P . \frac{1}{2}\bar{P}\infty . \frac{1}{2}\check{P}\infty$ mit vorwaltender Basis darstellen (Fig. 9). Der oft messbare, spitze

Basiswinkel beträgt 87° 30′, die Auslöschungsrichtungen liegen den Diagonalen der Basis parallel.

Fig. 9.



Baryumchlorid.

i. Ferrocyanbaryum-Kalium.

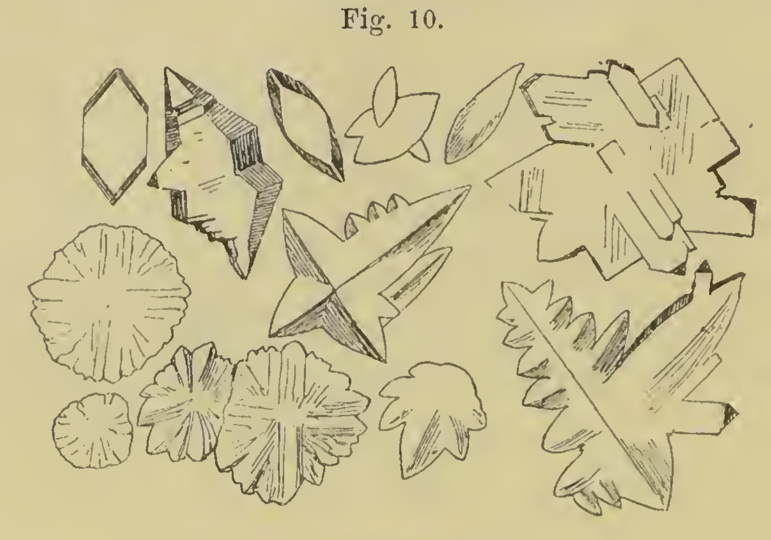
Für den Nachweis des Baryums in verdünnten Lösungen empfiehlt Streng (l. c. 39) einen Zusatz von Ferrocyankalium in der Wärme. Bei der Abkühlung und Verdunstung scheidet sich Ferrocyanbaryum-Kalium in hellgelben Rhomboëdern aus, welche nach den Diagonalen auslöschen. Eine Strontiumlösung giebt mit Ferrocyankalium nur sehr kleine, nicht erkennbare Körnchen und zwar erst bei stärkerem Eindampfen, da das betreffende Salz leicht löslich ist.

§. 6. Beryllium.

Berylliumsulfat. Die aus Beryllerdelösungen erhaltenen Niederschläge von Beryllerdehydrat und Berylliumcarbonat sind amorph. Löst man sie in einer eben zureichenden Menge Schwefelsäure, so erhält man beim Verdunsten der Lösung charakteristische, meist sternförmig gruppirte Krystalle des tetragonalen Salzes $BeSO_4 + 4H_2O$ (Fig. 10, a. f. S.). Sie besitzen ein nur geringes Polarisationsvermögen. In Verbindungen, welche durch Schwefelsäure direct zersetzbar sind (z. B. im Melinophan, Helvin), lässt sich das Beryllium auf diesem Wege ziemlich gut nachweisen. Unzersetzbare Verbindungen, wie Beryll, Phenakit, Chrysoberyll, unterwirft man einer Schmelzung mit Natriumbisulfat auf Platinblech, laugt das Schmelzproduct, nachdem man es mit einem

Tropfen Schwefelsäure erwärmt hat, mit Wasser aus und lässt die Lösung verdunsten. Anstatt der Schmelzung mit Natrium-

Fig. 10.

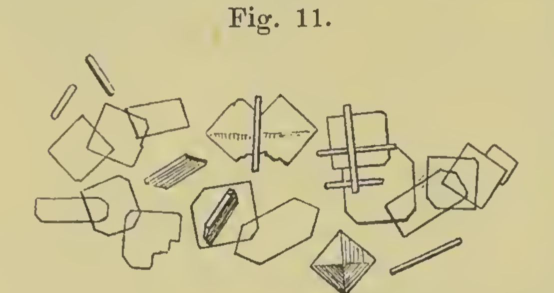


Berylliumsulfat.

bisulfat kann man auch eine Aufschliessung mit Natriumcarbonat und Zersetzung des Schmelzproductes mit Schwefelsäure vornehmen.

Noch besser eignet sich das Platindoppelsalz $BeCl_2 . PtCl_4 + 8H_2O$ [1]) für den mikroskopischen Nachweis von Beryllium. Es bildet sich leicht beim Verdunsten der Lösungen von Berylliumchlorid mit Platinchlorid im Exsiccator. Das Salz krystallisirt tetragonal und erscheint in dünnen quadratischen oder achtseitigen Tafeln, welche, wenn sie flach auf dem Objectglase liegen, nicht polarisiren (Fig. 11). Es ist in feuchter Luft zerfliesslich. Aus Beryll lässt sich dasselbe dadurch herstellen, dass man etwa gleiche Mengen Beryllpulver und Calciumoxyd in der Platinschlinge zusammenschmilzt, das Schmelzproduct in einer knapp zureichenden Menge Salzsäure löst und mit Platinchlorid versetzt verdunsten lässt. Das Calciumdoppelsalz krystallisirt weit schwieriger und beeinträchtigt deshalb die Reaction nicht. Zersetzbare Verbindungen werden unmittelbar mit Salzsäure behandelt.

Fig. 11.



Berylliumplatinchlorid.

---

[1]) Zuerst beschrieben von J. Thomsen, Berl. Ber. 3, 827.

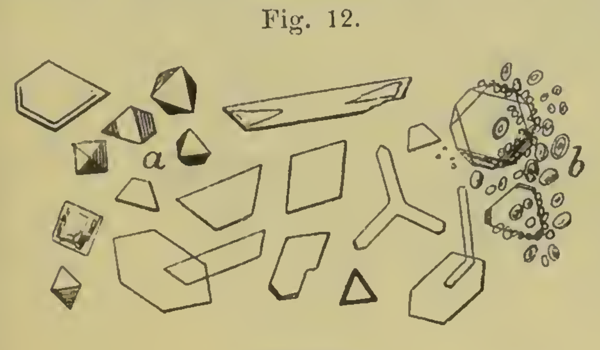
§. 7. Blei.

Für den ersten Nachweis des Bleies ist die Methode, welche auf der Bildung von Bleinitrat beruht (a) in vielen Fällen recht bequem; an diese kann zur Controle eine der anderen Reactionen angeschlossen werden. Durch Deutlichkeit und charakteristische Form der Mikrokrystalle sind besonders Chlor- und Jodblei ausgezeichnet; für sehr geringe Bleimengen ist die Bildung von Bleisulfat oder Bleichromat manchmal vorzuziehen; die mikroskopischen Krystallisationen des Oxalates treten zwar sehr leicht und rasch auf, sind jedoch in den Formen etwas weniger beständig. Die Probe auf Bleisulfat (Anglesit) erfolgt nach b.

a. Bleinitrat.

Bei der Zersetzung von Bleiverbindungen (mit Ausnahme des Bleisulfates) mit Salpetersäure erhält man den grössten Theil des Bleies als Nitrat in Lösung. Das gilt selbst von bleihaltigen Sulfiden und Sulfosalzen dann, wenn man eine nur mässig starke Salpetersäure anwendet. Lässt man einen Tropfen einer solchen Lösung verdunsten, so erscheinen bald die farblosen Krystalle des Bleinitrates, vorherrschend flache Oktaëder, oft als dünne, dreiseitige oder sechsseitige Täfelchen (Fig. 12 a)

Fig. 12.



Bleinitrat.

ausgebildet, welche in der Regel zwischen gekreuzten Nicols in jeder Stellung dunkel erscheinen. Doch finden sich auch nicht selten Krystalle, welche die bekannten optischen Anomalien der Substanz zeigen, indem sie ganz oder stellenweise polarisiren. Von den aus Arsenverbindungen unter gleichen Umständen zu erhaltenden Krystallen der arsenigen Säure (s. o. §. 4), mit welchen sie der Form und den optischen Eigenschaften nach verwechselt werden können, unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff. Bei der Berührung mit einem Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure

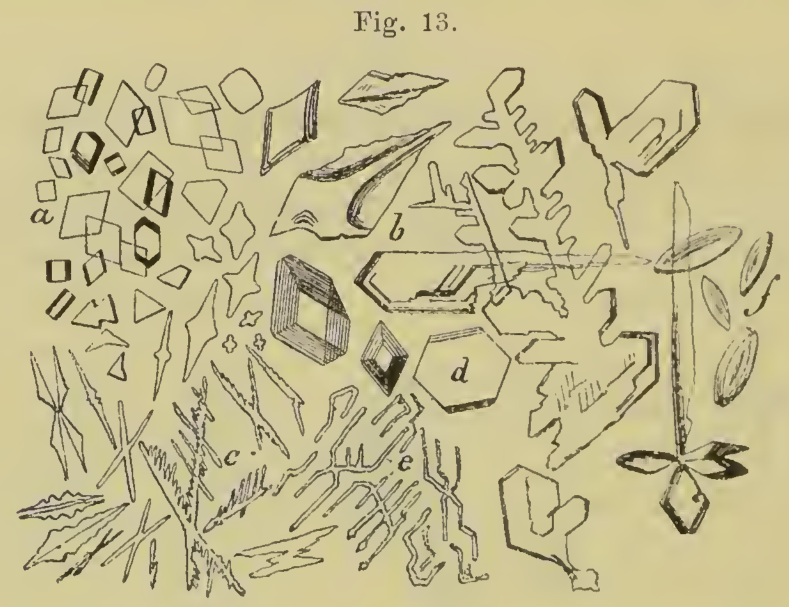
verlieren sie rasch ihre scharfen Umrisse; an den Kanten, auf den Flächen und neben ihnen erscheint sehr bald das Bleisulfat in zahlreichen, sehr kleinen sphäroidischen, oft concentrisch gerieften oder mit einem dunkleren Pünktchen im Centrum versehenen farblosen Krystalliten (Fig. 12 b), welche schwache Doppelbrechung zeigen.

Wenn man die trocken gewordenen Krystalle von Bleinitrat behaucht und dann über ein Gläschen legt, in welchem sich Schwefelwasserstoffwasser befindet, nehmen sie rasch eine tiefbraune Farbe an.

b. Bleisulfat.

Die Niederschläge, welche in Bleilösungen durch Schwefelsäure hervorgebracht werden, erscheinen selbst bei sehr weit

Fig. 13.



Bleisulfat.

gehender Verdünnung der Lösungen nicht krystallisirt. Sie lösen sich in heisser concentrirter Schwefelsäure (als saures Salz) klar auf [1]). Lässt man einen Tropfen dieser Lösung auf einem Objectglase erkalten, so setzen sich bald zahllose, aber sehr kleine rhombische oder rechteckige Täfelchen des neutralen Salzes ab (Fig. 13 a), welche nach den Symmetrielinien auslöschen, bei ihrer geringen Dicke jedoch nur sehr schwach polarisiren. Es empfiehlt sich, die Krystallisation im Exsiccator vorzunehmen, da die

---

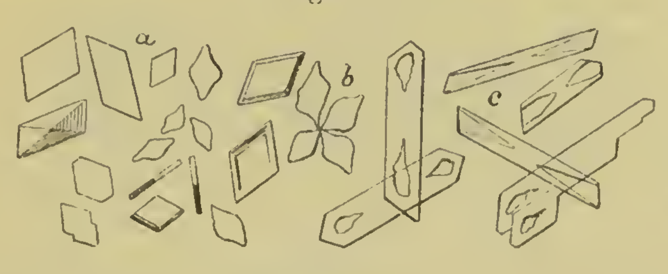
[1]) Auch das natürliche krystallisirte Bleisulfat (Anglesit) löst sich als feines Pulver beim Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure.

Lösung an der Luft so rasch Wasser anzieht, dass die Krystalle nur sehr klein ausfallen oder ganz verkümmern. Bisweilen finden sich neben den zuerst angegebenen Formen auch wetzsteinähnliche Bildungen (Fig. 13 f), wahrscheinlich durch Verzerrung aus der rhombischen Tafel entstanden. Setzt man der schwefelsauren Lösung vorsichtig Wasser zu, so trübt sie sich sofort unter Abscheidung federförmiger Krystallskelette von Bleisulfat (Fig. 13 c). Grössere Krystalle wie in Fig. 13 b erhält man, wenn man den frisch gefällten Niederschlag durch Kochen in Salpetersäure (1 Theil Säure vom specifischen Gewicht 1,4 und 1 Theil Wasser) löst und einen Tropfen der klaren Lösung auf dem Objectträger erkalten lässt. Der ebene spitze Winkel des Rhombus misst 61⁰ 27′; an manchen Krystallen wird er durch die Fläche $\infty \breve{P} \infty$ (010) abgestumpft; solche Tafeln zeigen annähernd die Form regelmässiger Sechsecke (Fig. 13 d). Bei der Fällung löslicher Sulfate (z. B. Kaliumsulfat) durch überschüssiges Bleinitrat zeigt der Niederschlag neben den beschriebenen Krystallformen nicht selten Skelettbildungen, wie Fig. 13 c.

c. Chlorblei.

Bleilösungen geben mit Salzsäure einen in heissem Wasser löslichen Niederschlag von Chlorblei; beim Abkühlen der wässerigen


Fig. 14.



Bleichlorid.

Lösung scheidet sich das Salz in langen flachen Prismen ab, welche parallel und rechtwinkelig zu ihrer Langseite auslöschen. Sie zeigen sehr oft im Inneren flache Hohlräume, welche an den Enden der Krystalle liegen und entweder unregelmässig begrenzt sind oder als ungleichseitige Dreiecke mit einer sehr scharfen Spitze nach der Mitte der Krystalle hin verlaufen (Fig. 14 c).

Bei der verzögerten Fällung einer gesättigten Lösnng von Bleinitrat durch minimale Mengen einer Chlorverbindung auf dem Objectglase bilden sich vorherrschend kleine, meist unvollkom-

men entwickelte rhombische Tafeln (Fig. 14 a), welche nach den Diagonalen auslöschen, und Zerrformen von annähernd rhomboidalen Umrissen, manchmal kleeblattförmig gruppirt (Fig. 14 b).

Die auf gleiche Weise zu erhaltenden Krystalle von Brom-blei sind morphologisch von jenen des Chlorbleies nicht zu unterscheiden.

d. Jodblei.

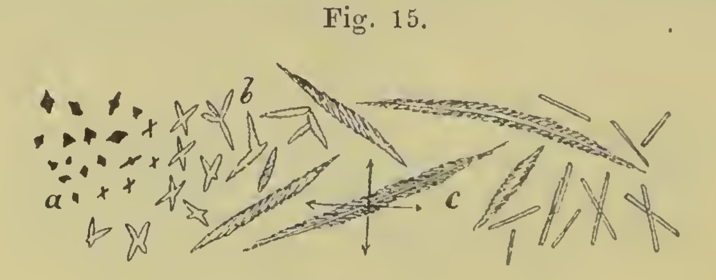
Aus nicht zu sauren Bleilösungen fällt Jodkalium gelbes Bleijodid, bei genügender Verdünnung und verzögerter Einwirkung in kleinen aber scharf begrenzten hexagonalen Täfelchen, welche im durchfallenden Lichte grünlichgelb erscheinen.

Die besten und grössten Krystalle erhält man durch Auflösen des Niederschlages in einer knapp zureichenden Menge kochender Essigsäure ($^1/_4$ Eisessig, $^3/_4$ Wasser) und Abkühlenlassen der Lösung.

e. Bleichromat.

Der Niederschlag, welcher durch Kaliumbichromat in Bleisalzlösungen hervorgebracht wird, besteht bei Anwendung sehr

Fig. 15.



Bleichromat.

verdünnter Lösungen und verzögerter Vermischung derselben (durch einen feinen Leinenfaden) aus kleinen Krystallen, welche in ihrem Habitus sehr an die charakteristischen Formen des Baryumsulfats und -chromats erinnern. Die Mehrzahl derselben bildet sehr kleine, in Folge ihres starken Lichtbrechungsvermögens fast undurchsichtig erscheinende Krystallkörnchen, welche mitunter rhombische Umrisse zeigen (Fig. 15 a), öfter aber keine regelmässige Form besitzen. Unter den grösseren Krystallen finden sich die an den vorher erwähnten Salzen beschriebenen charakteristischen x-förmigen Skelette in vorherrschender Menge (Fig. 15 b). Endlich beobachtet man ziemlich grosse, lange, beider-

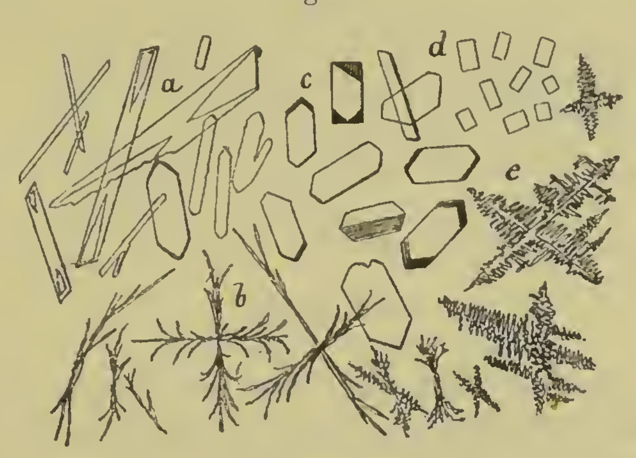
seits spitz zulaufende Krystallnadeln, welche aus vielen kleinen Prismen zusammengesetzt sind. Sämmtliche Prismen liegen parallel, ihre Längsaxe bildet jedoch mit der Längenaxe des Aggregates einen Winkel von 10 bis 20° (Fig. 15 c). Da die Componenten parallel ihrer Prismenaxe auslöschen, liegt die Auslöschungsrichtung der ganzen Nadel schief zu deren Längsaxe.

Es liegt nahe, aus der Uebereinstimmung der mikroskopischen Formen des Baryumsulfats, Baryumchromats und Bleichromats auf die Isomorphie dieser Salze zu schliessen.

f. Bleioxalat.

Oxalsäure bringt in verdünnten neutralen oder nur schwach sauren Bleisalzlösungen einen Niederschlag von Mikrokrystallen

Fig. 16.



Bleioxalat.

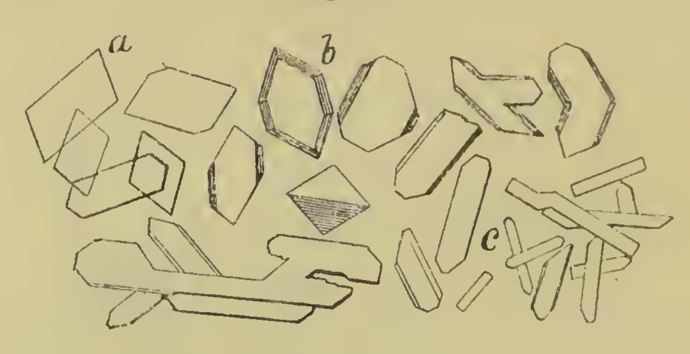
hervor, welche im Habitus ziemlich weit aus einander gehen. Sehr oft treten langgestreckte Lamellen mit schiefer Endigung auf, welche einer Ausbildungsweise des Bleichlorides täuschend ähnlich sind (Fig. 16 a); der spitze Winkel am Ende der Krystalle misst ca. 46°, eine Auslöschungsrichtung liegt parallel der Langseite. Diese Formen gehen durch Verschmälerung und Aggregation in verästelte Gruppen über (Fig. 16 b). Daneben finden sich, gewöhnlich die Hauptmasse des Niederschlages bildend, vierstrahlige, gestrickte Krystallskelette, welche an die Krystallisation des Salmiaks erinnern (Fig. 16 e); endlich begegnet man noch einer geringen Menge von kurzen, sehr kleinen Prismen von monoklinem Habitus (Fig. 16 c), welche ebenfalls parallel ihrer Längsaxe auslöschen. Bei überschüssig zugesetzter Oxalsäure lösen sich diese sogleich auf. In Lösungen von Bleinitrat, die nicht sehr verdünnt

sind, erscheint die Hauptmasse des Niederschlages als Krystallstaub, dessen Formen nicht mehr zu unterscheiden sind; in der Randzone finden sich gewöhnlich klare rectanguläre Täfelchen mit symmetrischer Auslöschung (Fig. 16 d).

§. 8. **Bor.**

Der beste bis jetzt bekannte mikroskopische Nachweis des Bors gründet sich auf die durch Behrens vorgeschlagene Abscheidung desselben als Borfluorwasserstoff durch Destillation der zu prüfenden Verbindungen mit Flusssäure und concentrirter

Fig. 17.



Borfluorkalium.

Schwefelsäure und Fällung des Bors im Destillat als Borfluorkalium durch Chlorkalium. Die Schwierigkeiten des Verfahrens liegen in der oft gleichzeitigen Gegenwart von Silicium (bei Borosilicaten wie Turmalin, Axinit, Datolit), sowie in dem hohen Siedepunkte der Fluorborwasserstoffsäure, welcher nur wenig unter dem der Schwefelsäure liegt. Behrens giebt im Wesentlichen folgende Vorschrift (vergl. u. Fluor): Man erwärmt zunächst die mit Flusssäure und Schwefelsäure gemengte (pulverisirte) Mineralprobe nur so weit als nöthig ist, um den grössten Theil des Fluorsiliciums auszutreiben, welches man in Wasser oder in sehr verdünnter Schwefelsäure auffängt und mittelst Chlornatrium nachweist (s. u. Silicium). Nach abermaligem Zusatze von Flusssäure wird die Operation wiederholt und dabei die Temperatur bis zum Rauchen der Schwefelsäure gesteigert. Das Destillat wird hierauf in eine Platinschale gebracht, verdunstet, der Rückstand bis auf 120^0 erwärmt und nach einigen Minuten in einem Tröpfchen Wasser aufgenommen, auf das Objectglas übertragen und ein Tröpfchen einer Chlorkaliumlösung hinzugefügt. Die charakteristi-

schen Formen des Borfluorkaliums (s. u.) bilden sich bei Gegenwart von Fluorborwasserstoffsäure sofort oder jedenfalls beim Verdunsten der Flüssigkeit.

Das **Borfluorkalium** krystallisirt rhombisch und bildet vorherrschend farblose rhombische Täfelchen mit einem spitzen ebenen Basiswinkel von 77° (Fig. 17a). Nicht selten sind die spitzen Winkel der Rhomben, noch häufiger die stumpfen, durch die entsprechenden Flächenpaare abgestumpft; an einzelnen grösseren Krystallen treten auch die Flächen eines Makrodomas, seltener die einer Pyramide auf (Fig. 17b). Manchmal — besonders in stärkeren Lösungen — erscheinen die Kryställchen nach der Makrodiagonale prismatisch verlängert, nicht selten als unvollkommen entwickelte, flache Nadeln (Fig. 17c). Man darf nicht übersehen, dass das Salz aus starken Lösungen zuerst in gallertartiger Beschaffenheit sich abscheidet; dann empfiehlt es sich, Wasser hinzuzufügen, bis zur Auflösung gelinde zu erwärmen und wieder verdunsten zu lassen. Die normalen Krystalle entwickeln sich dann in der Regel schon bei der Abkühlung.

Das Brechungsvermögen der Krystalle ist so gering, dass sie bei ihrer Dünne sich wie isotrop verhalten.

Das **Borfluornatrium** ist dem analogen Siliciumsalz isomorph (s. Kieselfluornatrium und Natrium) und mit demselben in der Erscheinung vollständig übereinstimmend.

Das **Borfluorcalcium** bildet prismatische und rhombischtafelförmige Krystalle, welche aber gewöhnlich zu schlecht ausgebildet sind, um sie mit Sicherheit für einen Nachweis verwenden zu können.

§. 9. Cäsium.

Für den mikroskopischen Nachweis von Cäsium besitzt man im Zinnchlorid ein gutes Reagens, welches mit Cäsiumchlorid ein in Wasser schwer lösliches, selbst in starker Salzsäure unlösliches Doppelsalz bildet, und sehr leicht durch das Zusammenbringen verdünnter Lösungen in Krystallen erhalten werden kann. Die Krystalle sind farblos, tesseral; in der Regel erscheinen zuerst kleine Hexaëder, dann die Combination des Hexaëders mit dem Oktaëder, schliesslich das tafelförmig verkürzte Octaëder. Concentrirte Lösungen geben kugelige Aggregate.

Umgekehrt kann die Bildung des Salzes zum Nachweis von Zinn verwendet werden. Vergl. §. 49 c.

Das Platindoppelsalz, das Bitartrat und Perchlorat des Cäsiums unterscheiden sich in der Form nicht von den analogen Kaliumsalzen; sie sind noch weniger löslich und kommen deshalb (auch in schwach sauren Lösungen) schneller zur Erscheinung; das Platindoppelsalz nur in sehr kleinen Krystallen oder in Skeletten.

§. 10. Calcium.

Das Calcium lässt sich mikroskopisch nachweisen als: a) Gyps, b) Oxalat, c) Carbonat und d) Kieselfluorcalcium. Die empfindlichste und sicherste Methode ist jene, welche auf der Bildung von Gyps beruht. Sie zeichnet sich zugleich dadurch aus, dass sie durch die Gegenwart irgend welcher anderer Stoffe nicht beeinträchtigt wird. Als Controlreaction ist — bei Abwesenheit von Strontium und Baryum — die Methode c) die empfindlichste und sicherste.

a. Gyps ($CaSO_4$, $2\,H_2O$).

Der Nachweis des Calciums als Gyps wird in der Weise geführt, dass man die zu prüfende Substanz mit concentrirter Schwefelsäure bis eben zur Trockniss abraucht, den Rückstand mit Wasser digerirt und einen Tropfen der erhaltenen Lösung auf dem Objectglase verdunsten lässt. Substanzen, welche in Salzsäure löslich sind, werden mit dieser bis zur Trockniss verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Mit dem Fortschreiten der Verdunstung scheiden sich — gewöhnlich zuerst am Rande des Tropfens — mikroskopische Krystalle von Gyps ab, durch Form und optisches Verhalten sehr gut charakterisirt. Spuren von Calcium lassen sich auf diesem Wege mit grosser Sicherheit nachweisen [1]).

Substanzen, welche durch concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzt werden, müssen vorher durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure oder durch Erhitzen mit Fluorammonium aufgeschlossen werden.

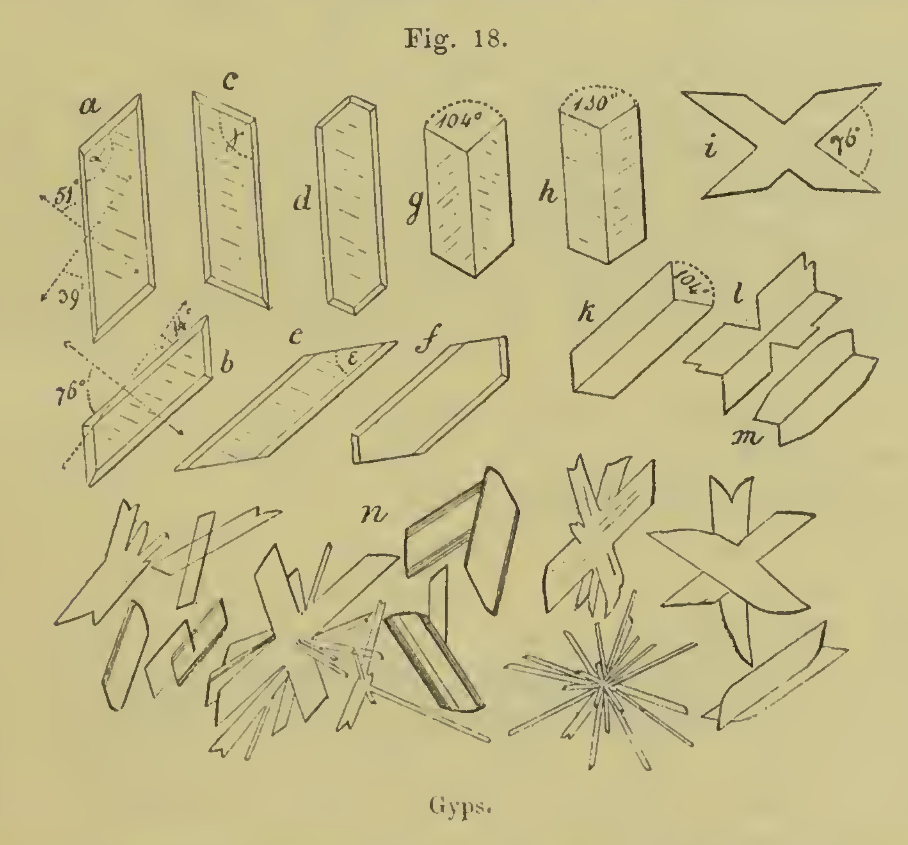
Die mikroskopischen Formen des Gypses stimmen im Habitus mit den natürlichen Gypskrystallen in der Regel vollkommen

---

[1]) Beispielsweise schon der Kalkgehalt in der Asche eines 5 cm langen Menschenhaares.

überein. Als herrschende Form ist die Combination $\infty P \infty \cdot \infty P \cdot -P = (010)(110)(111)$ zu bezeichnen (Fig. 18 a). Einzeln ausgebildete Krystalle liegen stets auf dem Klinopinakoid, $\infty P \infty (010)$, und lassen deshalb die Messung des charakteristischen Winkels α zwischen $\infty P \infty (100)$ und $- P \infty (101) = 127^0 31'$ so genau zu, als dies überhaupt bei der mikroskopischen Winkelmessung möglich ist. Gewöhnlich ist die Prismenkante die längste Kante der Krystalle; es finden sich aber auch solche, an welchen die Polkante von $-P(111)$ die längste ist (Fig. 18 b). Darüber giebt

Fig. 18.



Gyps.

die Lage der Auslöschungsrichtungen den sichersten Aufschluss. Diese schneiden die vordere Prismenkante unter $\frac{51^0}{39^0}$[1]; die Polkante von $-P(111)$ bildet mit den Auslöschungsrichtungen die Winkel $\frac{14^0}{76^0}$. Seltener tritt die positive Hemipyramide an einfachen Krystallen auf, entweder für sich allein mit $\infty P(110)$ und $\infty P \infty (010)$ combinirt (Fig. 18 c), gewöhnlicher zugleich mit $- P(111)$ (Fig. 18 d). Ihre Polkante bildet mit der Verticalaxe oder mit der Prismenkante den Winkel von $114^0 25'$ (γ), mit

[1]) D. h. 51° vorn oben und 39° vorn unten.

den Auslöschungsrichtungen die Winkel $\frac{15^0}{75^0}$. Manchmal finden sich Krystalle, welche nach der vorderen Hemipyramide $-P(111)$ gestreckt sind, in Combination mit dem Klinodoma $\bar{P}\infty\,(011)$; an solchen fehlt das Prisma oft gänzlich (Fig. 18 e) oder es tritt nur sehr untergeordnet auf (Fig. 18 f). Die Kante des Klinodomas bildet mit jener der Hemipyramide $-P(111)$ den Winkel von 28^0 (ε), mit den Auslöschungsrichtungen die Winkel von $\frac{42^0}{48^0}$. Die der Lage von $P(\bar{1}11)$ entsprechenden Blätterdurchgänge und Streifungen sind auch an mikroskopischen Krystallen manchmal zu beobachten und erleichtern die Orientirung derselben. Zur rascheren Uebersicht über diese Verhältnisse mögen die schematischen Figuren der Abbildung 18 a bis m dienen, in welchen die Krystalle auf die Symmetrieebene $\infty\bar{P}\infty\,(010)$ projicirt, die Auslöschungsrichtungen durch punktirte, die Blätterdurchgänge nach $P(\bar{1}11)$ durch gestrichelte Linien angedeutet sind.

Die bekannten Zwillingsbildungen nach $\infty P\infty\,(100)$ und $-P\infty\,(101)$ sind auch an den mikroskopischen Gypskrystallen sehr häufig und charakteristisch.

Für die am häufigsten vorkommende Zwillingsverwachsung der Combination $\infty P \cdot -P \cdot \infty\bar{P}\infty$ (Fig. 18 g) ist der einspringende Winkel von 104^0 (resp. 76^0) charakteristisch; bei dem viel selteneren Auftreten von P kann der einspringende Winkel von 130^0 beobachtet werden (Fig. 18 h). Nicht selten begegnet man der Combination $\infty\bar{P}\infty \cdot -P \cdot P\infty$ (Fig. 18 c) in derselben Zwillingsverwachsung (Fig. 18 i). Die Zwillingsbildungen nach dem zweiten Gesetze erscheinen gewöhnlich wie die in Fig. 18 k, l und m dargestellten Formen.

Fig. 19.



Calciumsulfat (Anhydrit), aus concentrirter Schwefelsäure.

Bei rascher Ausscheidung bilden sich sehr oft sternförmig gruppirte Aggregate und Büschel feiner Krystallnadeln, wie die in Fig. 18 n abgebildeten Formen.

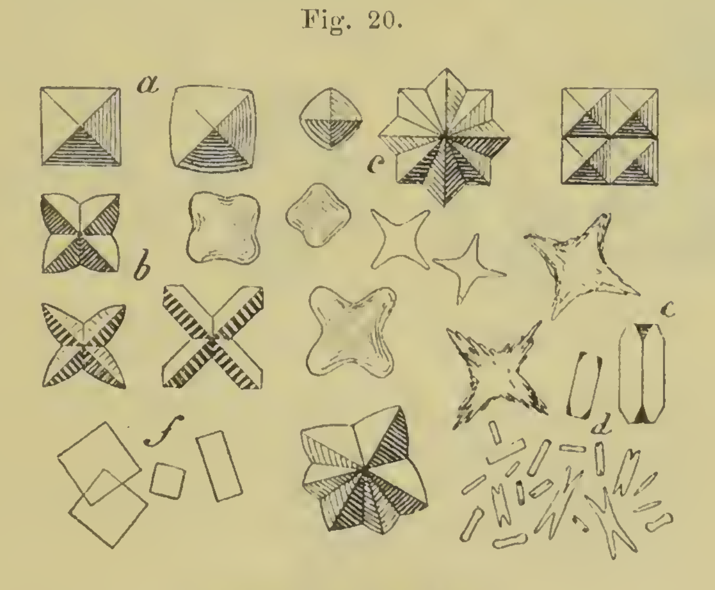
Calciumsulfat löst sich reichlich in heisser concentrirter
chwefelsäure, und scheidet sich aus der klaren Lösung beim
rkalten in Büscheln und Garben von prismatischen Krystallen
es Anhydrids wieder ab (Fig. 19), welche parallel und recht-
inkelig zur Prismenaxe auslöschen.

b. Calciumoxalat.

In neutralen und ammoniakalischen Calciumlösungen giebt
)xalsäure oder oxalsaures Ammoniak einen weissen krystallinischen
iederschlag von oxalsaurem Kalk. Nur bei Anwendung sehr
erdünnter Lösungen bilden sich erkennbare Krystalle. In sehr
erdünnten Lösungen auf dem Objectglase gefällt, bleiben die
rystalle sehr klein; deutlichere und grössere erhält man meist
ur bei der Fällung grösserer Mengen von Lösungen im Reagens-
olben. Dieselben gehören je nach der Temperatur, bei welcher
ie Fällung vorgenommen wird, zweierlei durch ihren Wasser-
ehalt verschiedenen Oxalaten an.

α. Das Salz $CaC_2O_4 + 3H_2O$, welches sich vorherrschend
ei der Fällung verdünnter ammoniaksalzhaltiger, neutraler oder

Fig. 20.



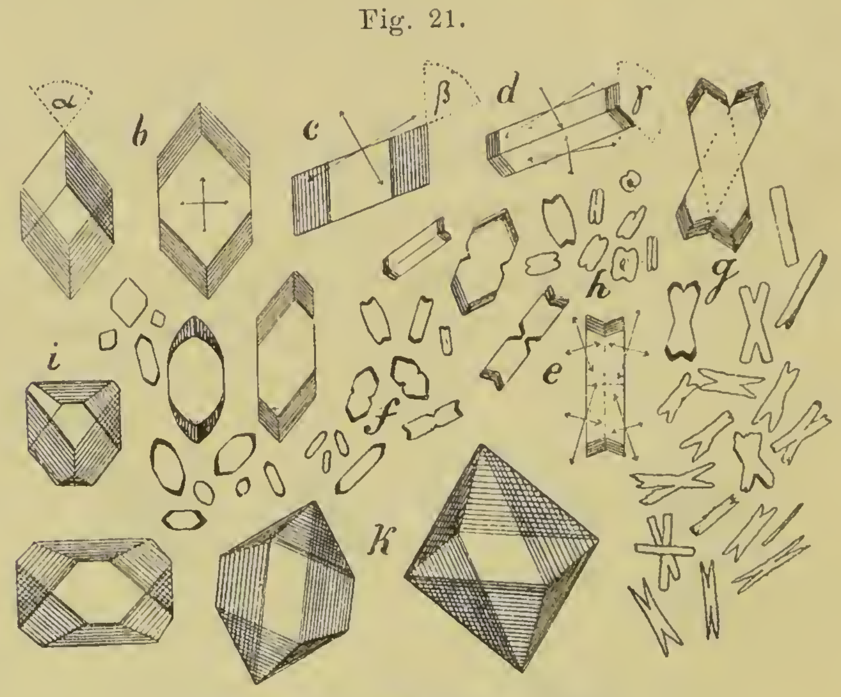
Calciumoxalat, kalt gefällt.

lkalischer Calciumlösungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur
ildet, gehört dem tetragonalen Systeme an. Es erscheint
gewöhnlich in sehr flachen quadratischen Pyramiden, welche, wenn
ie parallel der Basis auf dem Objectglase liegen, an die Gestalt
ines Briefcouverts erinnern und nicht polarisiren (Fig. 20 a).

Durch Skelettbildung gehen sie in vier- oder achtstrahlige Sterne über (Fig. 20 b). Bisweilen sind zwei Individuen mit parallelen Hauptaxen so verwachsen, dass die Basis des einen gegen die des anderen um 45° gedreht erscheint (Fig. 20 c). Neben diesen Formen, welche vorwalten, finden sich kleine Prismen (Fig. 20 d), welche parallel zur Prismenaxe auslöschen, manchmal auch in Combination mit einer spitzeren Pyramide; sehr oft sind diese Prismen an den Enden gegabelt und gehen in kleine x-förmige Skelette über[1]; selten sind kleine quadratische Täfelchen der Combination 0P · ∞P = (001) (110) (Fig. 20 f).

β. Das wasserärmere Salz, $CaC_2O_4 + H_2O$ (Whewellit), welches dem monoklinen Krystallsysteme angehört, erscheint

Fig. 21.



Calciumoxalat, heiss gefällt (Whewellit).

sehr oft schon neben dem tetragonalen; ausschliesslich bildet es sich bei der Fällung kochend heisser Lösungen, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur, bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure und überschüssiger Oxalsäure.

Die gewöhnlichste Form desselben, aus sehr verdünnten Lösungen entstehend, ist die Combination 0P · ∞P · ∞P∞ = (001) (110) (010) (Fig. 21 b), in der Regel tafelförmig nach der Basis oder flachprismatisch nach der Klinodiagonale gestreckt. Der

[1]) In dieser Form erhält man das Salz gewöhnlich, wenn man kalkhaltiges Brunnenwasser mit Kaliumoxalat versetzt.

ebene spitze Winkel α der Endfläche misst $70^0\ 30'$; an Krystallen, welche auf dem Klinopinakoid liegen (Fig. 21 c), lässt sich auch der Winkel der Basis zur klinodiagonalen Prismenkante d. i. der Winkel zwischen Klinodiagonale und Verticalaxe $= \beta = 70^0\ 32'$ messen. Manchmal findet man Krystalle, an welchen bloss die basische Fläche und das Prisma auftritt; solche nähern sich in ihrem Habitus einem Rhomboëder (Fig. 21 a). Sie entstehen gewöhnlich bei kalter Fällung von schwachen Lösungen, welche ein wenig freie Salzsäure enthalten.

Besonders charakteristisch ist die Neigung der Krystalle zur Zwillingsbildung nach dem Gesetze: Zwillingsebene die basische Fläche (Fig. 21 d); der einspringende Winkel γ, welcher sichtbar wird, wenn die Krystalle auf der Seitenfläche $\infty P \infty$ (010) liegen, misst 141^0. Nicht selten sind Vierlinge nach dem Gesetze: zwei Individuen, welche nach der Basis verwachsen sind, verbinden sich mit zwei eben solchen nach einer Fläche, die rechtwinkelig zur Basis liegt (Fig. 21 e). Einschnürungen, welche sich an scheinbar einfachen Krystallen finden, deuten auf dasselbe Gesetz (Fig. 21 f).

Die Auslöschungsrichtungen an einfachen Krystallen, welche auf der Basis liegen, stehen parallel und senkrecht zur Symmetrieebene. Liegen die Krystalle auf einer Seitenfläche, $\infty P \infty$ (010), so schneidet eine Auslöschungsrichtung die zur Linie verkürzte Basis unter ca. 10^0. Die Polarisationserscheinungen sind im Allgemeinen sehr lebhaft.

Auch das monokline Salz erscheint, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt sind, in Zerrformen und zwar meistens in solchen, welche auf eine Zwillingsanlage zurückzuführen sind. Sehr gewöhnlich sind kleine, an den Enden flach gegabelte Lamellen; oft erscheinen die beiden Individuen etwas bauchig, an den Enden abgerundet, so dass Formen entstehen, wie die in Fig. 21 h abgebildeten. Ein anderes Gesetz zeigen die Zwillinge Fig. 21 g.

Als Controlversuch lässt sich das Verhalten des Salzes gegen Schwefelsäure anschliessen. Bringt man auf Krystalle von Calciumoxalat ein Tröpfchen starker Schwefelsäure ($^1/_2$ conc. Säure, $^1/_2$ Wasser), so lösen sie sich auf, und an ihrer Stelle erscheinen bald Gypskrystalle.

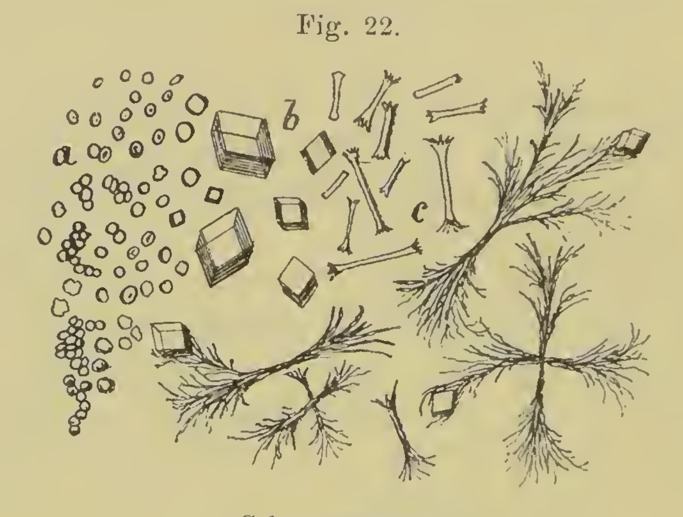
Unter Umständen, welche noch nicht genügend festgestellt sind, erscheint das Calciumoxalat in schönen oktaëderähnlichen Formen (Fig. 21 k), welche jedoch nicht dem tesseralen Systeme angehören, sondern, wie die beobachtete Uebergangsform Fig. 21 i

wahrscheinlich macht, nur eine Formvariante des Whewellit sind, gebildet durch die nahezu im Gleichgewicht entwickelten Flächen $\infty P \cdot 0P \cdot P\infty$. Sie polarisiren so lebhaft wie der Whewellit. Die vorher angegebene Probe mit Schwefelsäure beweist, dass man es mit Calciumoxalat zu thun habe [1]).

c. Calciumcarbonat.

Aus verdünnten neutralen oder ammoniakalischen Lösungen von Kalksalzen fällt kohlensaures Ammonium einen weissen Niederschlag von Calciumcarbonat, anfangs in sehr kleinen kugeligen und sphäroidischen Formen (Fig. 22 a), welche jedoch bald nach ihrer Entstehung das Licht polarisiren. Nach einiger

Fig. 22.



Calciumcarbonat.

Zeit zeigen sich kleine, meist isolirte Rhomboëder von sehr scharfer Ausbildung (Fig. 22 b).

Bei der Fällung aus heisser Lösung — besonders deutlich aus sehr verdünnter — entstehen sogleich Rhomboëder neben einer vorwaltenden Menge von prismatischen, an den Enden gegabelten oder verästelten Formen, oft auch von sternförmig verzweigten Gruppen von Arragonit (Fig. 22 c).

Die Reaction schliesst selbstverständlich die Gegenwart anderer, durch Ammoniumcarbonat fällbarer Metalle aus.

In Bezug auf die Charakteristik der Formen kommt die Reaction bei kalter Fällung jener auf Gyps mindestens gleich,

---

1) Der Verfasser beobachtete diese Krystalle mehrmals bei der Fällung einer unreinen calciumhaltigen Lösung von Zirkoniumoxychlorid durch Oxalsäure.

ist jedoch in ihrer Anwendbarkeit beschränkt und allenfalls als Controlversuch zu empfehlen.

d. Kieselfluorcalcium.

Durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Calciumsilicate oder Kieselfluorwasserstoffsäure auf Calciumsalze überhaupt bildet sich in Wasser lösliches Kieselfluorcalcium, welches beim Verdunsten der Lösung sich in Krystallen abscheidet. Die Reaction wird nach dem in der Einleitung beschriebenen Verfahren

Fig. 23.



Kieselfluorcalcium.

von Bořicky auf einem gefirnissten Objectglase bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, wobei zu bemerken ist, dass zur Zersetzung vieler Silicate eine Dauer der Einwirkung von wenigstens zwei Stunden, die Anwendung der Probesubstanz in feinpulverisirtem Zustande und ein wiederholter Zusatz der Säure, sobald sie verdunstet ist, rathsam erscheint.

Die Krystalle des Kieselfluorcalciums gehören nach Marignac dem monoklinen Systeme an, sind aber nur sehr selten normal ausgebildet, und erscheinen dann als unregelmässig sechsseitige, in die Länge gezogene Tafeln (Fig. 23a), an welchen bisweilen die ebenen Winkel $\alpha = 121^0$, $\beta = 114^0$, $\gamma = 124^0$ zu messen sind. Eine Auslöschungsrichtung liegt der gewöhnlich längsten Seite an α und β parallel.

In den meisten Fällen bildet das Salz jedoch beil- und messerähnliche Zerrformen mit etwas gewölbten Flächen, wetzstein- und meisselförmige Kryställchen, welche oft isolirt (Fig. 23 b), manchmal auch zu sternförmigen Gruppen geordnet oder an langgestreckten Krystallen rechtwinklig (Fig. 23 d) oder schief angesetzt sind (Fig. 23 e).

Die Reaction, deren Mängel in der grossen Variabilität der Formen des Kieselfluorcalciums liegen, empfiehlt sich nur dann, wenn man den grossen Zeitaufwand nicht in Anschlag zu bringen hat, und wenn es sich darum handelt, zugleich auf Kalium oder Natrium zu prüfen.

Es bleibt zu bemerken, dass das Kieselfluorcalcium isomorph mit dem Kieselfluorstrontium, bei Gegenwart desselben also die Methode unzulänglich ist. Auch die Formen des Kieselfluorbaryums könnten zu Verwechselungen führen.

Die Calciumsalze der Wolframsäure, Citronensäure, Traubensäure und Weinsäure s. §. 46, §. 21 g, l und m.

§. 11. **Cerium.** (Nebst Didym und Lanthan.)

Für den ersten Nachweis des Ceriums in seinen gewöhnlichsten, durch Schwefelsäure zersetzbaren Verbindungen ist die Kenntniss der charakteristischen Formen, in welchen seine Sulfate krystallisiren, angenehm. Die schärfste Reaction gründet sich auf die Fällung als Oxalat *in der Hitze*. Sehr charakteristisch sind auch die Formen des ameisensauren Salzes; doch eignet sich die Reaction für sehr verdünnte Lösungen mit viel fremden Beimischungen weniger. Geringere Sicherheit gewährt die Bildung der schwefelsauren Kalium- und Natriumdoppelsalze. Eine Unterscheidung oder Trennung des Ceriums, Didyms und Lanthans auf dem Wege der Krystallbildung ist bis jetzt nicht gelungen.

a. Ceriumsulfat.

Die Ceriumsulfate sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren aus der Lösung beim Verdunsten derselben in zwei, durch ihren Wassergehalt verschiedenen Verbindungen, von welchen die eine, zuerst von *Descloizeaux*[1]) beschrieben, dem

[1]) Ann. d. Min. 1858. — Nouv. rech. 172. — Der Wassergehalt dieses Salzes ist unbekannt.

monoklinen, die andere mit 9 Mol. Wasser dem hexagonalen Systeme angehört [1]).

Wenn man ceriumhaltige Mineralien, z. B. Cerit, Orthit, Fluocerit etc. mit concentrirter Schwefelsäure bis eben zur Trock-

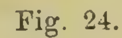
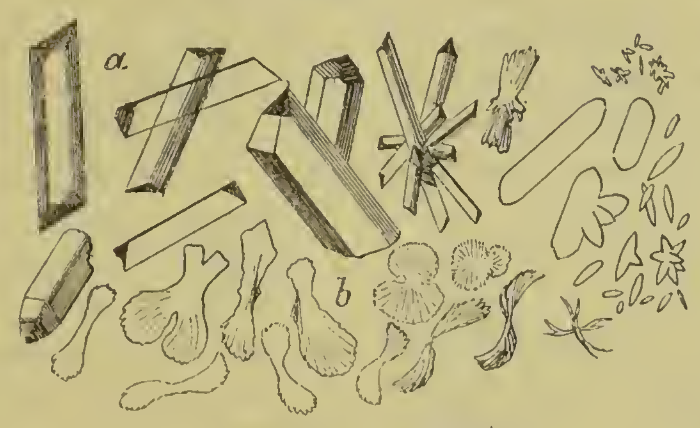


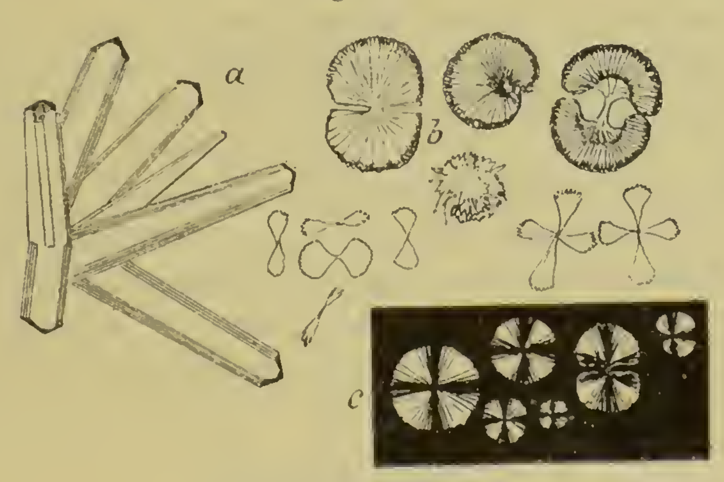
Fig. 24.



Ceriumsulfat (monoklin).

niss abraucht, den Rückstand mit einer unzulänglichen Menge Wasser auslaugt und die Lösung, welcher noch ein wenig Schwefelsäure zugesetzt wird — um die Verdunstung zu verzögern und dadurch die Bildung guter Krystalle zu begünstigen — verdunsten lässt, so bilden sich zuerst die Krystalle des monoklinen

Fig. 25.



Ceriumsulfat (hexagonal).

Salzes (Fig. 24); löst man diese in einer grösseren Menge Wasser wieder auf, so erhält man beim Verdunsten Krystalle des hexagonalen Salzes (Fig. 25). Sie sind in ihrem Habitus und optischen

---

[1]) Marignac, Arch. sc. ph. nat. 1873.

Verhalten gut charakterisirt und leicht wieder zu erkennen. Beide bilden vorzugsweise prismatische Krystalle, welche gewöhnlich zu radial angeordneten Gruppen verwachsen sind und auch in ihren Wachsthums- und Aggregationsformen eine gewisse Aehnlichkeit besitzen. Diese bilden vorherrschend flache Gruppen von der Form zweier mit den Stielen zusammenstossender Palmfächer oder kreuz- und garbenförmige Bildungen (Fig. 24 und 25 b). Die monoklinen Krystalle besitzen einen Prismenwinkel von ca. 70°, der sich an Krystallen messen lässt, die mit ihrer Verticalaxe senkrecht auf dem Objectglase stehen. In der Begrenzung ihrer Enden herrscht ein Klinodoma vor. Die hexagonalen Krystalle zeigen das Prisma mit der Pyramide, letztere meist nur in unvollzähliger Entwickelung (Fig. 25 a). Die Auslöschungsrichtungen auf den Prismenflächen des monoklinen Salzes schneiden die Prismenaxe unter ca. 25°, während sie beim hexagonalen Salze parallel und normal zur Prismenaxe liegen. Die radialfaserigen Aggregate des hexagonalen Salzes erscheinen zwischen gekreuzten Nicols hell mit einem dunklen Kreuz, welches der Stellung der Nicolhauptschnitte entspricht und bei jeder Drehung des Objecttisches unverändert seine Lage behält (Fig. 25 c).

Fig. 26.



Ceriumsulfat aus concentrirter Schwefelsäure.

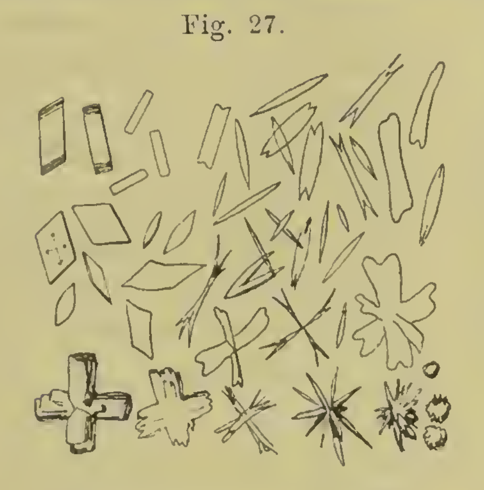
Entwässertes Ceriosulfat löst sich reichlich in siedender concentrirter Schwefelsäure. Beim Erkalten trübt sich die Lösung, indem sich eine Menge von feinen prismatischen Krystallen mit undeutlicher Endigung ausscheidet (Fig. 26). Dieselben löschen parallel der Prismenkante aus. Ebenso verhalten sich natürliche Ceriumverbindungen.

b. Ceriumoxalat.

In neutralen oder nicht allzu sauren Ceriumlösungen fällt Oxalsäure oder oxalsaures Alkali einen krystallinischen Niederschlag von Ceriumoxalat, der bei Anwendung sehr verdünnter und besonders kochend heisser Lösungen durch charakteristische Formen von grosser Beständigkeit ausgezeichnet ist. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich ein anfangs flockiger Nieder-

schlag, der jedoch bald krystallinisch wird und aus feinen, beiderseits zugespitzten, meistens an den Enden gegabelten Krystallnadeln besteht (Fig. 27). Sehr häufig sind die Individuen rechtwinkelig kreuzförmig und zu Büscheln verwachsen. Die Auslöschungsrichtung liegt nicht parallel und rechtwinkelig zur Längsaxe der Krystalliten; die Polarisationserscheinungen sind lebhaft. Durch Zusatz von wenig oxalsaurem Ammoniak zu einem Tropfen sehr verdünnter Ceriosulfatlösung auf dem Objectglase erhält man neben den beschriebenen Formen bisweilen dünne rhombische Blättchen mit einem spitzen ebenen Winkel von ca. 60 bis 61°, und Auslöschungsrichtungen, deren eine einer Seite des Rhombus parallel liegt. Diese Formen kommen im Wesentlichen wohl mit den des heiss gefällten Oxalates überein.

Fig. 27.

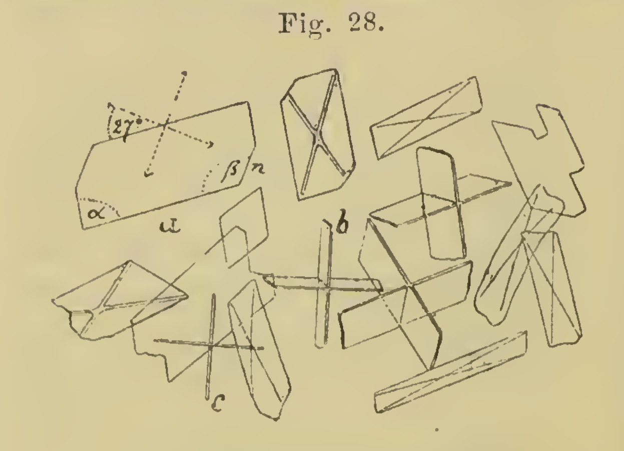


Ceriumoxalat, kalt gefällt.

Aus kochend heissen, sehr verdünnten Lösungen fällt ein Salz in ziemlich grossen aber sehr dünnen rhomboidalen Blättchen, deren spitzer ebener Winkel α zu 86° gemessen wurde (Fig. 28a, a. f. S.). Nicht selten ist die stumpfe Ecke des Rhomboides durch eine Fläche n abgestumpft, welche mit der Langseite des Krystalles einen (ebenen) Winkel β von 118 bis 119° bildet. Einzelne scharf ausgebildete Tafeln zeigen bloss die Winkel von 119 und 61°. Die Krystalle sind gewöhnlich durch zwei Wachsthumsrippen charakterisirt, welche diagonal verlaufen und eine Art langgestreckter Briefcouvertgestalt hervorbringen. Eine Auslöschungsrichtung schneidet die Langseite der Parallelogramme unter ca. 27° und verbindet ungefähr die beiden stumpfen Winkel mit einander; die andere, dazu rechtwinklige, liegt ungefähr parallel zur oben erwähnten Seite n der Figur. Die Polarisationserscheinungen sind sehr schwach, die Lage der Auslöschungen deshalb nur annähernd zu bestimmen. — Von diesen Tafeln finden sich Uebergänge zu schmäleren Lamellen und endlich zu stäbchenförmigen Krystallen, an welchen oft noch die beschriebenen Wachsthumsrippen zu erkennen sind. Diese Uebergänge machen es wahrscheinlich, dass die Formen des heiss und des kalt gefällten Oxalates ein und demselben Salze angehören.

Als sehr charakteristisch erscheint die Verwachsung zweier Lamellen in der Art, dass die grossen Flächen in zwei annähernd rechtwinkelig sich schneidende Ebenen fallen, wodurch die Zwillinge eine Aehnlichkeit mit dem Windfange der Uhren erhalten (Fig. 28 b). Der Winkel, welchen die Ebenen der beiden Lamellen mit einander bilden, lässt sich oft gut messen, da sich die Zwillinge häufig so stellen, dass die Ebenen der Lamellen senkrecht zur Ebene des Objectglases stehen (Fig. 28 c). Bei dieser Stellung fallen die Auslöschungsrichtungen genau in die Ebene der Krystallblätter. Aus diesem Umstande darf man folgern, dass die Krystalle dem monoklinen Systeme angehören, und dass die grosse Fläche derselben dem Klinopinakoid $\infty P\!\!\!\!\!-\infty$ (010) entspricht [1]).

Fig. 28.



Ceriumoxalat, heiss gefällt.

Mit den (heiss gefällten) Krystallen des Calciumoxalates (Fig. 21) könnte man das Ceriumoxalat nur dann verwechseln, wenn die Lösung zu wenig verdünnt war; bei genügender Verdünnung erscheinen die Krystalle aus gemischter Lösung neben einander in ihren charakteristischen Formen.

Die charakteristischen Formen des heiss gefällten Ceriumoxalates kommen nur dann zu vollkommener Entwickelung, wenn man mit sehr verdünnten Lösungen operirt und wenn die Fällung in grösseren Flüssigkeitsmengen — etwa mit 3 bis 4 ccm — im Probirröhrchen vorgenommen wird. Nimmt man die Fällung auf dem Objectglase selbst in einem Tropfen der Lösung vor, indem man das Objectglas auf eine erhitzte Blechtafel legt, so bleiben die Lamellen des Ceriumoxalates viel schmäler und oft besteht der ganze Niederschlag — namentlich bei stärkeren Lösungen — in solchem Falle nur aus Formen, wie sie das kalt gefällte Salz zeigt, besonders aus den malteserkreuzförmigen

[1]) Es ist nicht ausgeschlossen, dass das Salz dem rhombischen Krystallsysteme angehöre. Diese Frage, sowie jene, ob es mit dem von Lang (Zeitschr. f. Chem. und Pharm. 1862, S. 688) beschriebenen Oxalat, $Ce_2C_3O_{12} + 24\,H_2O$, identisch ist, bleibt noch zu entscheiden.

Verwachsungen, welche in Fig. 27 (in der Mitte der untersten und zweituntersten Reihe) dargestellt sind.

Dabei kommen neben diesen sehr oft Formen zur Erscheinung, welche von den vorher beschriebenen vollständig verschieden sind und keine Uebergänge in dieselben erkennen lassen, demnach wohl einem anderen Salze angehören. Es sind sehr kleine, flach-würfelähnliche Kryställchen oder quadratische Täfelchen, welche, wenn sie auf der breiten Fläche liegen, zwischen gekreuzten Nicols keine oder nur eine äusserst schwache Polarisation erkennen lassen, in letzterem Falle anscheinend parallel den Quadratseiten auslöschen; auf der schmalen Seite liegend, polarisiren sie lebhaft — viel stärker als das gewöhnliche lamelläre Salz — und löschen ebenfalls parallel mit den Seiten aus. Wenn man etwas reichhaltigere Lösungen auf dem Objectglase in der Siedehitze fällt, wird unter Umständen, welche noch nicht genau ermittelt sind, gewöhnlich der grössere Theil des Niederschlages in solchen Krystallen abgeschieden; ja selbst bei der Fällung grösserer Flüssigkeitsmengen im Probirröhrchen erscheinen sie bei einem gewissen Concentrationsgrade der Lösung, wenn auch meist in relativ viel geringerer Menge wie auf dem Objectglase [1]). Da diese Krystalle gleichzeitig und neben den grösseren Lamellen des Ceriumoxalates entstehen und sich nicht als Formvarianten derselben betrachten lassen, müssen sie einem anderen Oxalat der Ceritmetalle angehören. Eine Verwechselung mit dem tetragonalen Calciumoxalat ist ausgeschlossen, da letzteres sich in der Siedehitze nicht bildet.

Wesentliche Bedingung für die Zuverlässigkeit des Nachweises von Cerium durch das lamelläre, monokline Oxalat bleiben demnach: weitgehende Verdünnung der Lösungen und Fällung nicht allzu geringer Mengen derselben im Probirröhrchen.

---

[1]) Vorläufige Versuche in dieser Richtung haben ergeben, dass bei der Fällung im Probirröhrchen die Menge der quadratischen Täfelchen zunimmt mit dem Concentrationsgrade der Lösung — aber auch unabhängig davon mit dem Lanthangehalte derselben — und dass in den Niederschlägen, welche auf diese Weise in der sehr verdünnten Lösung käuflicher Lanthansalze hervorgebracht werden, die grossen charakteristischen Lamellen des Ceriumoxalates nur ganz vereinzelt vorkommen, während umgekehrt in den Lösungen käuflicher Cerium- und besonders Didymsalze das quadratische Salz nur in ganz untergeordneter Menge gefällt wird. Lösungen, welche unmittelbar von Cerit herrühren, geben, auch im Probirröhrchen gefällt, eine gewisse Menge des quadratischen Salzes.

c. Ceriumkaliumsulfat.

Die nicht zu saure Lösung von Ceriosalzen giebt mit gesättigter Lösung von Kaliumsulfat sogleich einen weissen, aus kugeligen Aggregaten bestehenden Niederschlag des Kaliumdoppelsalzes. Wendet man verdünnte Ceriumlösungen an, so erhält man bisweilen deutliche hexagonale Tafeln, welche das Licht nicht polarisiren, wenn sie auf der Basis liegen. Da jedoch je nach dem Mengenverhältniss der einfachen Salze viererlei verschiedene Doppelsalze sich bilden, kann der Reaction kein sonderlicher Werth zuerkannt werden.

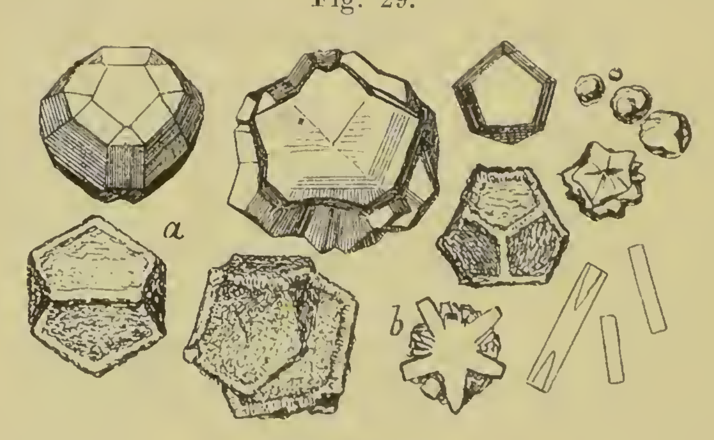
d. Ceriumnatriumsulfat.

Siehe Natrium. §. 27 d.

e. Ceriumformiat.

Wenn man neutrale oder schwach saure Ceriolösungen mit ameisensaurem Ammon versetzt, bilden sich nach einigen Minuten

Fig. 29.



Ceriumformiat.

ziemlich grosse, am Objectglase festsitzende Krystalle, welche in den Umrissen oft vollkommen dem Pentagondodekaëder gleichen (Fig. 29 a); ihr optisches Verhalten und gewöhnlich auch ihre Flächenbeschaffenheit lässt erkennen, dass sie mimetisch gebildet und aus vielen kleinen prismatischen Krystallen zusammengesetzt sind, welche parallel der Prismenaxe auslöschen. Lanthan- und

Didymlösungen geben ähnliche Aggregate, welche in der äusseren Configuration minder regelmässig und manchmal bloss als radial angeordnete Krystallbüschel erscheinen (Fig. 29 b).

§. 12. Chlor.

In Wasser unlösliche Chlorverbindungen, z. B. Chlorblei, Chlorsilber, werden durch Schmelzen mit Soda in wasserlösliche übergeführt und das Chlor in der mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung durch Zusatz einer Lösung von Bleinitrat als Chlorblei (s. o. Blei) nachgewiesen.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist die Anwendung von Bleisalzen ausgeschlossen; dann empfiehlt sich der Nachweis des Chlors als Chlorthallium (s. Thallium) oder Chlorsilber (s. u. Silber).

Um das Chlor in Silicaten aufzufinden, werden dieselben mit möglichst wenig Schwefelsäure zersetzt und das Chlor mit Hülfe von Thalliumsulfat oder Silbernitrat entweder in der Lösung selbst oder in dem nach Art der Fluorbestimmung (s. u.) dabei gewonnenen Destillat nachgewiesen. Ebenso verfährt man bei Boraten, Phosphaten u. s. w., welche auf Chlor zu prüfen sind.

§. 13. Chrom.

Die sehr empfindliche Löthrohrreaction der Chromverbindungen (smaragdgrünes Phosphorsalzglas im Oxydations- und Reductionsfeuer) reicht gewöhnlich aus, um auch sehr geringe Mengen von Chrom noch zu erkennen. Bei Gegenwart anderer färbender Metalloxyde wird die Reaction unsicher und eine andere mikrochemische Methode wünschenswerth. Charakteristische Mikrokrystalle bildet das Silberchromat, welches beim Zusatz von Silbernitrat zu neutralen oder schwach sauren Lösungen von chromsauren Salzen entsteht. (S. u. Silber und Fig. 98.) Selbstverständlich ist die Gegenwart von Chlor, Phosphorsäure, Kohlensäure, Vanadinsäure, Arsensäure etc., welche mit Silber unlösliche Verbindungen bilden, ein Hinderniss für die Reaction.

Die in der Natur vorkommenden Chromverbindungen, welche das Chrom meist als Oxyd enthalten, müssen vorher in lösliche

Alkalichromate übergeführt werden. Die dafür gewöhnlich vorgeschriebene Operation des Schmelzens mit Salpeter und Soda führt sehr oft nicht zu brauchbaren Resultaten. Leichter und vollständiger erfolgt die Aufschliessung durch Schmelzen mit einem Gemenge von Calciumoxyd mit schwefelsaurem und kohlensaurem Kalium. Am bequemsten und schnellsten wird das Chrom im Chromit und in chromhaltigen Silicaten durch Schmelzen mit Fluorkalium in Kaliumchromat übergeführt. Man führt die Schmelzung am Platindraht in der Oxydationsflamme des Löthrohres aus, löst das Schmelzproduct in einem Tropfen Wasser, säuert sehr wenig mit Salpetersäure an und fügt Silbernitrat zu. Durch den Zusatz von Salpetersäure wird das in der Schmelzmasse vorhandene Kaliumcarbonat zerstört und der Bildung des gelblichweissen, flockigen Silbercarbonates vorgebeugt.

Als weitere mikroskopische Methoden zum Nachweise von Chrom lassen sich mit Hülfe derselben Lösung die Darstellungen von Bleichromat, Barynmchromat, Zinkchromat, Kadmiumchromat (s. d.) benutzen.

D i d y m (s. Cerium).

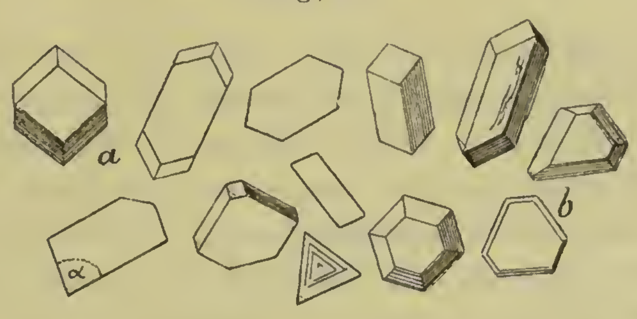
§. 14. Eisen.

Wenn auch der blaue Niederschlag, welchen Ferrocyankalium in Eisenoxydlösungen hervorbringt, nur in amorphen Flocken auftritt, so ist er doch auch in dieser Gestalt unter dem Mikroskop so leicht erkennbar, dass eine andere mikroskopische Reaction gegenüber der Empfindlichkeit und Schärfe der bezeichneten entbehrlich erscheinen muss. — Bei der Untersuchung von Mineralkörpern darf man jedoch nicht vergessen, dass das Eisen in seinen Oxyden und Sulfuriden ein ausserordentlich verbreiteter Stoff ist und accessorisch sehr vielen Mineralien beigemengt ist. Die Empfindlichkeit der vorher erwähnten Reaction muss demnach berücksichtigt werden, ehe man irgend eine Mineralprobe als Eisenverbindung auffasst.

Wenn man eisenreiche Verbindungen nach der Methode von B o ř i c k y (s. Einleitung, S. 7) auf dem gefirnissten Objectglase mit Kieselfluorwasserstoffsäure (Silicate mit Fluorwasserstoffsäure) behandelt, bilden sich farblose, ziemlich grosse, wohl entwickelte Krystalle von K i e s e l f l u o r e i s e n, welche dem hexagonalen Systeme angehören und gewöhnlich die Combination $R \cdot \infty P_2$ mit vor-

herrschendem Rhomboëder (Fig. 30a), manchmal auch die Form $0R \cdot P_2$ repräsentiren (Fig. 30b). Der ebene spitze Winkel α des

Fig. 30.



Kieselfluoreisen.

Rhomboëders misst ca. 83° [1]). Die Krystalle sind im Habitus und in den Winkeln von jenen der isomorphen Fluosilicate von Magnesium und Mangan nicht zu unterscheiden, lassen sich jedoch dadurch erkennen, dass sie, längere Zeit einer Atmosphäre von Schwefelammonium ausgesetzt, eine tief blauschwarze Farbe annehmen.

Eisenoxydsalze werden durch Oxalsäure nicht gefällt. In Eisenoxydulsalzlösungen, selbst wenn sie freie Salzsäure enthalten,

Fig. 31.



Eisenoxyduloxalat.

bringt Oxalsäure einen Niederschlag von Eisenoxyduloxalat hervor, welcher krystallisirt ist und aus kleinen, blassgelblichgrünen Prismen mit einer domatischen Endigung, gewöhnlich nur aus rectangulären Täfelchen besteht (Fig. 31). Dieselben gehören dem rhombischen Systeme an, zeigen lebhafte Polarisationserscheinungen und löschen parallel den Seiten aus. Nicht selten finden sich kreuzförmige Zwillinge wie jene vom Staurolit. Das Salz ist wahrscheinlich dem in §. 48 beschriebenen Zinkoxalat isomorph.

---

[1]) Wenn das Kieselfluoreisen dem entsprechenden Mangansalze isomorph wäre, müsste dieser Winkel beiläufig 76° betragen. Wiederholte Messungen ergaben jedoch kein anderes Resultat als das oben angegebene.

§. 15. Fluor.

Für den Nachweis von Fluor kann man sich der sehr empfindlichen Reaction auf Kieselfluornatrium (s. u. Natrium) nach Behrens in folgender Weise bedienen. Fluorhaltige Silicate, welche durch concentrirte Schwefelsäure zersetzbar sind, werden mit solcher in einem Platinschälchen bis fast zum Rauchen der Schwefelsäure erwärmt und das abdestillirende Fluorsilicium in einem Tröpfchen sehr verdünnter Schwefelsäure aufgefangen, der an der convexen Unterseite eines aufgelegten Platindeckels hängt. In der concaven Oberseite des Platindeckels befindet sich ein grösserer Wassertropfen zur Kühlung desselben. Sobald man glaubt, dass eine genügende Zersetzung der Substanz stattgefunden habe, überträgt man den kieselfluorwasserstoffhaltigen Tropfen auf eine mit Canadabalsam oder Firniss überzogene Glasplatte — am einfachsten durch directe Berührung —, fügt 1 bis 2 mg Chlornatrium hinzu und lässt ein wenig verdunsten. Bei Gegenwart von 0,0036 mg Fluor wird noch ausreichende Reaction erhalten (s. Fig. 79).

Silicate, welche durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, müssen zuerst durch Schmelzen mit dem doppelten Volumen Natriumcarbonat aufgeschlossen werden. Ehe man das Schmelzproduct mit Schwefelsäure zersetzt, dampft man es mit einem Tropfen Essigsäure bis zur Trockniss ab und verfährt dann wie oben.

Substanzen, welche keine Kieselsäure enthalten, müssen vor der Zersetzung durch Schwefelsäure mit etwas reiner pulverförmiger Kieselsäure, allenfalls auch mit Glaspulver gemengt werden.

§. 16. Gold.

Die bekannte Reaction auf Gold durch Bildung von Goldpurpur vermittelst Zinn reicht aus, um sehr geringe Mengen Gold noch mit Sicherheit nachzuweisen [1]) und wird an Empfindlichkeit von keiner auf Krystallbildung beruhenden mikroskopischen

---

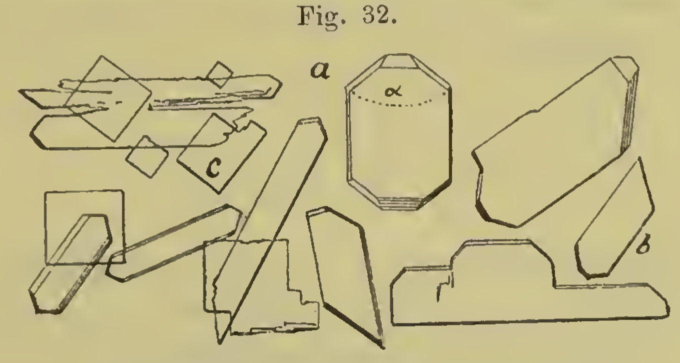
[1]) Ein Tropfen Goldlösung, welcher $^1/_{100}$ bis $^5/_{1000}$ mg Gold enthält, giebt mit einem Streifchen Stanniol binnen einer Minute noch eine sehr deutliche Purpurfärbung, welche am besten zu beobachten ist, wenn man den Versuch auf weissem, glasirtem Porcellan vornimmt. Nach einigen Minuten scheidet

action übertroffen. Zum Gelingen der Reaction ist es nöthig, va vorhandene Salpetersäure durch Abdampfen der Lösung mit lzsäure zu entfernen.

Unter den krystallisirten Verbindungen des Goldes gehört s Natriumgoldchlorid zu den leichter darstellbaren und am hersten zu erkennenden. Lässt man Lösungen von Goldchlorid t einem nur ganz geringen Ueberschuss von Chlornatrium auf m Objectglase im Exsiccator verdunsten, so zeigen sich neben n Kochsalzkrystallen die blassgelblichen, flachen Prismen des olddoppelsalzes, durch ihre lebhafte Polarisation, ihre zur Pris-enaxe parallele und rechtwinkelige Auslöschung und ihre Winkel it charakterisirt.

Sie repräsentiren in der Regel die Combination $\infty P \cdot \infty \breve{P} \infty \cdot P$, ozu nicht selten als kleine Zuschärfung der Polecken das Brachy-

Fig. 32.



Natriumgoldchlorid und Chlornatrium (c).

oma $2 \breve{P} \infty$ tritt (Fig. 32 a). Die Krystalle sind gewöhnlich ach der Prismenaxe langgestreckt, meist auch zugleich tafel-örmig durch Vorwalten der Fläche $\infty \breve{P} \infty$, auf welcher sie in er Regel liegen. Oft ist eine Hälfte der Pyramide verkümmert ie in Fig. 32 b; die Krystalle zeigen dann einen monoklinen Iabitus und erinnern an das Natriumplatinchlorid, von welchem ie sich jedoch scharf durch die Polarisationsverhältnisse unter-cheiden.

---

ch der Goldpurpur in violetten Flocken ab. Ein Tröpfchen einer Gold-ösung von diesem Gehalt auf einem glasirten Porcellanscherben verdunstet nd dann bis auf etwa 250 bis 300^0 erhitzt, hinterlässt einen Goldspiegel. Blei cheidet aus dieser Lösung rasch Gold in Dendriten ab, welche freilich unter em Mikroskop schwarz aussehen und wenig Charakteristisches besitzen. Ein uecksilberkügelchen von der Grösse eines Stecknadelkopfes nimmt aus einem 'ropfen dieser Goldlösung in einigen Minuten alles Gold auf. Bringt man s hierauf auf eine blanke Kupferplatte und lässt es mit derselben sich amal-;amiren, so bleibt nach dem Verdampfen des Quecksilbers das Gold als gelber 'lecken zurück, der vom Polirstahl Goldglanz annimmt.

Der ebene Winkel α an der Spitze der Krystalle, welchen die brachydiagonalen Polkanten der Pyramide mit einander bilden, misst $104^{0}\ 6'$; wenn eine Pyramidenhälfte fehlt, endigen die Krystalle mit dem spitzen Winkel von 52^{0}. — In Goldlösungen, welche weniger als 0,1 Proc. Gold enthalten, wird die Bildung der Krystalle undeutlich.

§. 17. Jod.

Die höchst empfindliche Reaction des Amylums auf Jod, welche auch unter dem Mikroskop gut zur Erscheinung kommt, macht eine auf die Bildung von Mikrokrystallen gegründete Methode des Nachweises entbehrlich. In der Einwirkung von Thalliumsulfat auf lösliche Jodmetalle wäre ein geeignetes Reagens gegeben (s. u. Thallium).

§. 18. Kadmium.

Das Kadmium bildet eine Reihe gut krystallisirter Salze, von welchen jedoch keines in seinen Entstehungsbedingungen den Anforderungen einer mikroskopischen Reaction vollkommen entspricht. Der Nachweis des Kadmiums durch Schwefelwasserstoff versagt, wenn es sich darum handelt, sehr geringe Mengen des Metalles neben Zink bei Anwendung kleiner Substanzmengen zu finden und eignet sich auch nicht für die mikroskopische Prüfung, da der Niederschlag, wie fast alle durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium bei der Analyse zu erhaltenden Sulfide, auch bei Anwendung sehr weitgehender Verdünnung nicht in bestimmten Formen erhalten werden kann. Die im Nachstehenden beschriebenen Reactionen können für Controlversuche bisweilen brauchbar werden.

a. Abscheidung als metallisches Kadmium.

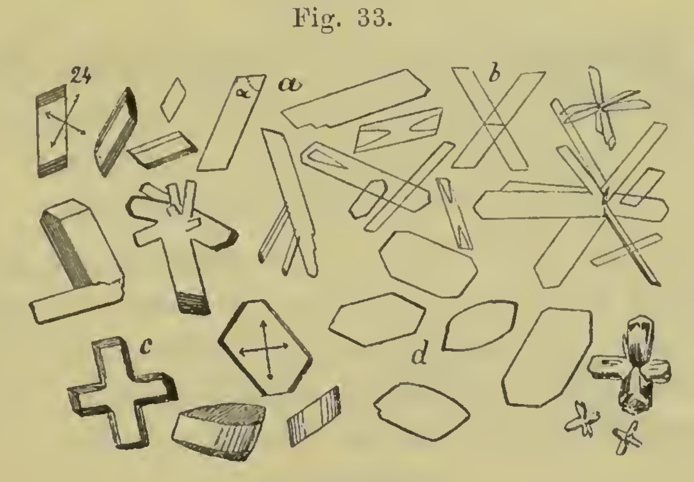
Kadmium wird aus seinen Lösungen durch Zink ziemlich schnell in grauen knospen- und moosförmigen Massen abgeschieden. Stellt man aus Zinkkadmiumverbindungen, welche sehr wenig Kadmium enthalten (z. B. der Kadmiumzinkspath von Wiesloch mit 2 bis 3 Proc., die strahlige Blende von Přibram mit

1 bis 2 Proc. Kadmium), Lösungen her, welche durch Abdampfen so viel als möglich vom Säureüberschuss befreit sind, so lässt sich der Kadmiumgehalt derselben durch einen Splitter von reinem Zink nachweisen. Die vorher ebenen scharfen Kanten des Zinkblättchens (am besten ein Splitter Zinkfeile) werden bald durch die knospenförmigen Ansätze von Kadmium uneben und zackig.

b. Kadmiumoxalat.

Nicht zu saure Kadmiumlösungen geben mit oxalsaurem Ammon, langsamer mit Oxalsäure, einen Niederschlag, welcher bei genügender Verdünnung der Lösungen stets aus gut gebildeten farblosen Krystallen von monoklinem Habitus besteht [1]). Sie

Fig. 33.



Kadmiumoxalat.

zeigen gewöhnlich prismatische Entwickelung mit schiefliegenden Endflächen und erscheinen vorherrschend als rhomboidale Lamellen mit einem spitzen Winkel von ca. 63° (α in Fig. 33 a). Eine Auslöschungsrichtung schneidet die Langseite der Lamellen unter 24°. An diesen Krystallen treten oft kreuzförmige Verwachsungen wie in Fig. 33 b auf. Seltener zeigen die Krystalle einen tafelförmigen Bau (Fig. 33 d). Solche bilden sich leichter, wenn man eine etwas saure Kadmiumlösung mit Oxalsäure versetzt und dann das Objectglas in eine Ammoniakatmosphäre bringt.

Die Reaction reicht nicht aus, um geringe Mengen Kadmium neben Zink nachzuweisen; denn schon bei gleichen Mengen beider Metalle bilden sich ausschliesslich Mikrokrystalle in den charakteristischen Formen des Zinkoxalates.

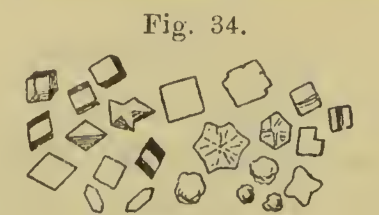
---

[1]) Vergl. Souchay und Lenssen, Ann. d. Chem. 103, 314. Nach ihren Untersuchungen ist das Salz $2\,CdO \cdot C_4O_6 \cdot 6\,H_2O$.

c. Kadmiumchromat.

Neutrale oder nur schwach saure Kadmiumlösungen geben mit Kaliumchromat einen gelben Niederschlag, welcher bei genügender Verdünnung der Lösungen aus kleinen Krystallen besteht. Sie erscheinen vorherrschend als rhombische Täfelchen mit

Fig. 34.



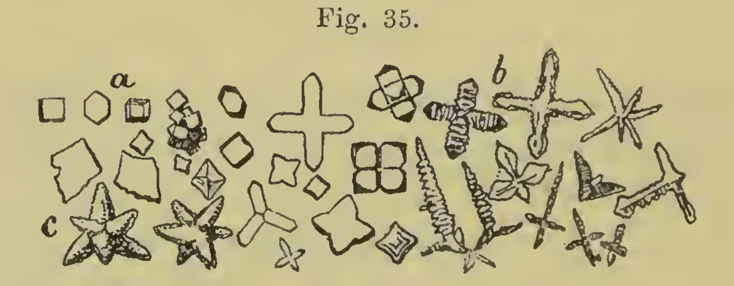
Kadmiumchromat.

diagonaler Auslöschung, aus fast würfelähnlichen Prismen und kugeligen Aggregaten (Fig. 34).

d. Kadmiumchloridammoniak.

Lässt man in einen Tropfen Kadmiumchloridlösung, welche nur wenig oder keine freie Säure enthält, von der Seite her ein Tröpfchen Ammoniakflüssigkeit langsam einfliessen, so bildet sich der Hauptsache nach ein wolkiger Niederschlag; in der Randzone desselben entwickeln sich jedoch viele sehr kleine farblose Kry-

Fig. 35.



Kadmiumchloridammoniak.

ställchen, welche lebhaft polarisiren. Die Mehrzahl derselben zeigt eine würfelähnliche Form (Fig. 35 a); daneben erscheinen undeutliche Gruppen, welche aus ersteren zusammengesetzt sind; besonders charakteristisch sind drei- und vierstrahlige Krystallsterne und sternförmig gehäufte Gruppen spitzpyramidaler drusiger Krystalle (Fig. 35 b, c). Unter Umständen, welche man im Kleinen nicht zu beherrschen vermag, besteht der ganze Niederschlag aus solchen Krystallen. In überschüssig zugesetztem Ammoniak löst sich alles wieder auf. Beim Verdunsten kommt, wenn die Lösung

nicht zu verdünnt war, eine Anzahl von Krystallsternen wieder zum Vorschein.

Die Krystalle zeigen symmetrisch liegende Auslöschungsrichtungen, viele besitzen Aggregatpolarisation.

Wenn man von dem zuerst entstandenen Krystallniederschlage die Flüssigkeit abgiesst oder durch Fliesspapier entfernt und dann einen Tropfen Wasser auf die Krystalle bringt, werden dieselben trübe und verlieren das Polarisationsvermögen. Es scheint, dass sie durch Wasser eine Zersetzung erleiden. Giesst man das Wasser ab, und bringt das Objectglas in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre, so nehmen die Krystalle in kurzer Zeit eine schön gelbe Farbe an (s. u.).

e. Kadmiumsulfid.

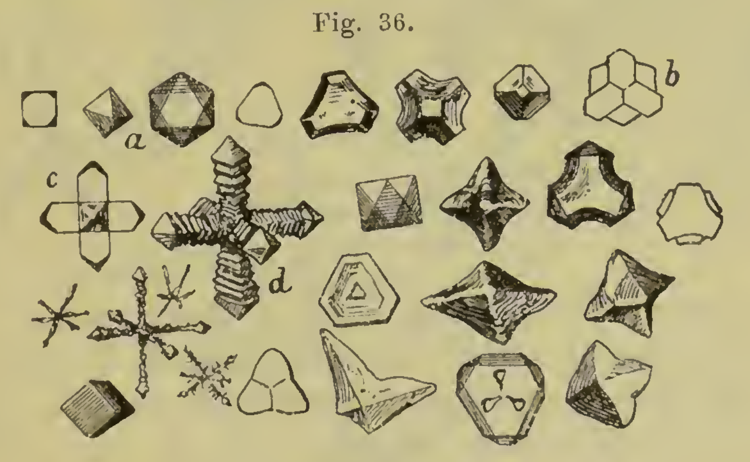
Wenn man die Lösung irgend eines Kadmiumsalzes auf dem Objectglase zur Krystallisation verdunsten lässt und letzteres dann in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre bringt, so werden die Krystalle durch oberflächliche Umwandlung in Kadmiumsulfid trübe und schön gelb.

§. 19. Kalium.

a. Kaliumplatinchlorid.

Die geringsten Mengen von Kalium lassen sich in nicht zu sauren Lösungen — welche übrigens keine Ammonium-, Rubidium-

Fig. 36.



Kaliumplatinchlorid.

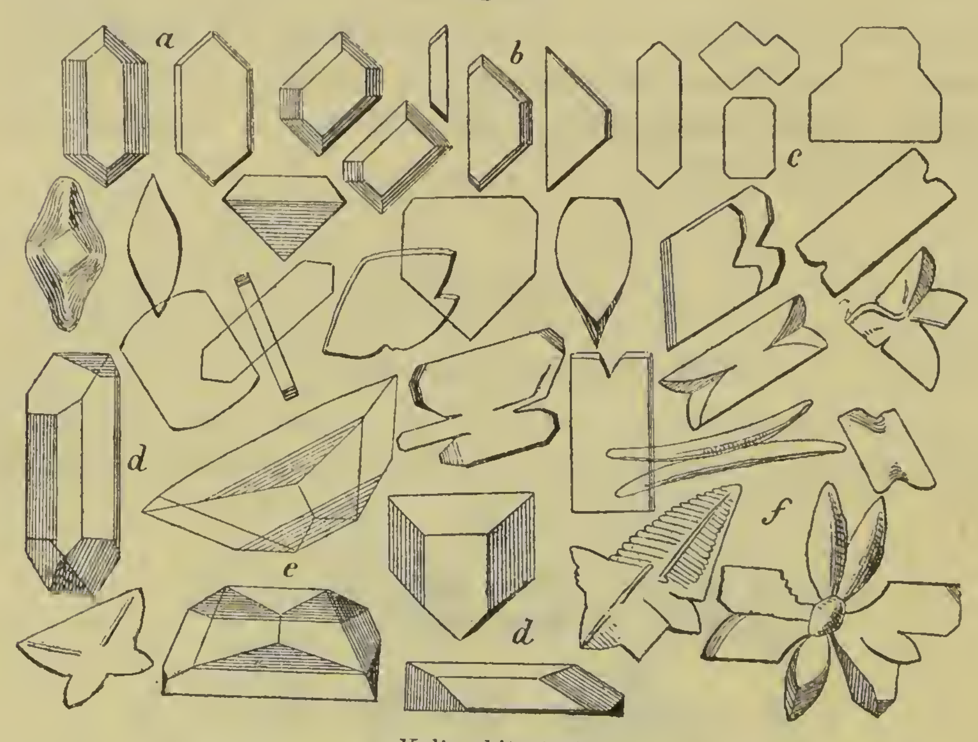
und Cäsiumsalze enthalten dürfen, da diese ähnliche Doppelsalze geben — durch die Bildung des gelben tesseralen Kaliumplatinchlorids auf Zusatz von Platinchlorid nachweisen. Die charak-

teristischen Krystalle (Fig. 36, a. v. S.) kommen am besten zur Ausbildung, wenn man die ziemlich stark verdünnten Lösungen mit Platinchlorid ohne Zusatz von Alkohol verdunsten lässt. Das Oktaëder und das Hexaëder herrschen in den Combinationen vor; seltener finden sich die Flächen des Rhombendodekaëders. Als besonders charakteristisch erscheinen dreigliedrige und viergliedrige Krystallgruppen (Fig. 36 b, c); in stärkeren Lösungen bilden sich gewöhnlich octaëdrische Skelette (Fig. 36 d). — Die Krystalle des Salzes zeichnen sich durch starkes Lichtbrechungsvermögen aus.

b. Kaliumbitartrat.

Neutrale oder nur schwach saure Lösungen von Kaliumsalzen geben mit Weinsäure einen krystallisirenden Niederschlag von

Fig. 37.



Kaliumbitartrat.

Kaliumbitartrat. Bei nicht zu starkem Concentrationsgrade der Lösungen bilden sich ziemlich grosse rhombische Krystalle, welche in der Regel ihre hemiëdrische Entwickelung gut erkennen lassen (Fig. 37 d). Am häufigsten entstehen flachprismatische und tafelförmige Krystalle von rectangulären und sechsseitigen Umrissen (Fig. 37 b, c). In stärkeren Lösungen kommen Skelettformen zur Ausbildung (Fig. 37 f), welche bisweilen an jene des Magnesiumammoniumphosphates erinnern.

Die in Fig. 37e dargestellten Formen, welche manchmal das isomorphe Ammoniumbitartrat zeigt, sind Zwillingsbildungen.

Die Bitartrate von Ammonium, Cäsium und Rubidium lassen sich morphologisch nicht von dem Kaliumsalze unterscheiden. (S. auch unter Weinsäure §. 21, m.)

c. Kieselfluorkalium.

Das bei Einwirkung von Kieselfluorwasserstoff auf Kalisalze oder von Fluorwasserstoffsäure auf kalihaltige Silicate sich bildende Kieselfluorkalium ist tesseral und bildet farblose, wenig lichtbrechende und deshalb weniger gut wahrnehmbare Krystalle, welche manchmal mit den Formen des Alauns grosse Aehnlichkeit besitzen; gewöhnlich herrscht das Hexaëder vor.

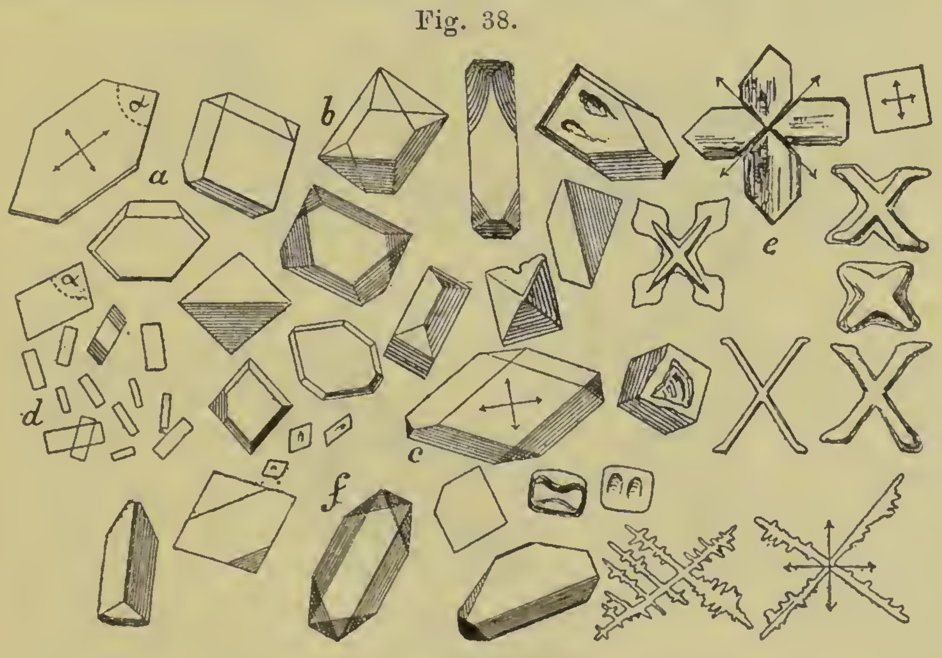
Ceriumkaliumsulfat, siehe Cerium.

Borfluorkalium, siehe Bor.

d. Kaliumperchlorat.

Aus neutralen oder nur schwach sauren Kaliumlösungen, selbst aus Lösungen von Alaun oder weinsaurem Kalium, fällt

Fig. 38.



Kaliumperchlorat.

Ueberchlorsäure oder überchlorsaures Ammonium einen krystallisirten Niederschlag von Kaliumperchlorat, welcher bei stär-

keren Lösungen sofort auftritt. In stark verdünnten Lösungen bildet sich der Niederschlag erst nach 5 bis 10 Minuten und besteht aus farblosen, wohl ausgebildeten Krystallen, welche dem rhombischen Systeme angehören, aber in der Regel monoklinen Habitus besitzen, manchmal auch mit den Formen des Bitartrates eine gewisse Aehnlichkeit zeigen (Fig. 38, a. v. S.). Unter den grösseren Krystallen herrschen tafelförmige Bildungen von rhombischen oder symmetrisch mehrseitigen Formen mit einem spitzen ebenen Winkel $\alpha = 78^0\ 41'$ vor (Fig. 38 a). Concentrirtere Lösungen geben kleinere, meist rectangulär tafelförmige Krystalle (Fig. 38 d) und zugleich x-förmige gefiederte Skelette (Fig. 38 e).

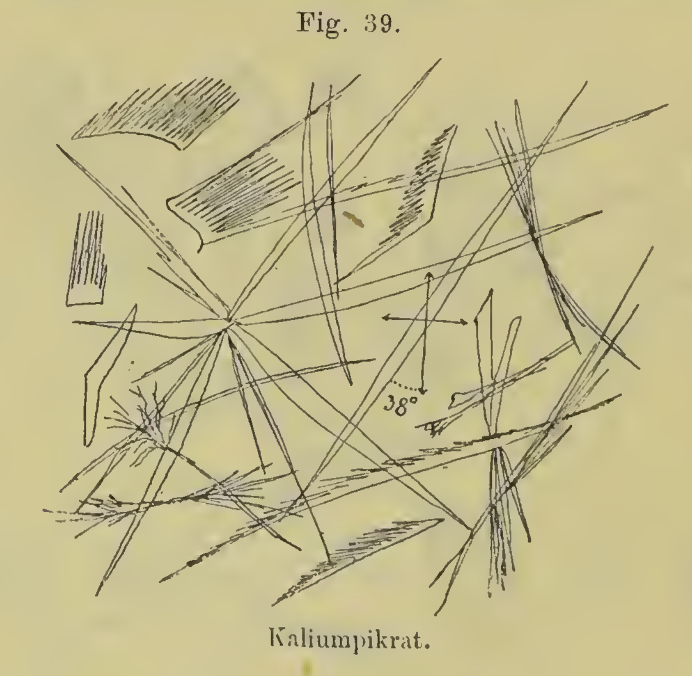
Die Niederschläge des analogen Salzes aus Cäsium- und Rubidiumlösungen stimmen morphologisch vollständig mit dem Kaliumsalze überein, sind jedoch in Wasser noch schwieriger löslich und kommen deshalb auch in verdünnten Lösungen (1 : 100) sofort zu Stande.

Kaliumphosphomolybdat. S. u. Molybdän §. 26.

e. Kaliumpikrat.

Das Kaliumpikrat, aus neutralen Kaliumsalzen und Pikrinsäure oder pikrinsaurem Natron hergestellt, erscheint stets in

Fig. 39.



Kaliumpikrat.

sehr langen feinen, oft gekrümmten Nadeln von gelber Farbe (Fig. 39), von welchen einzelne nach der Prismenaxe, andere nach einer Richtung auslöschen, welche die Prismenaxe unter

ca. 38⁰ schneidet, bestimmte Krystallformen aber nicht unterscheiden lassen. Unter den Zerrformen finden sich eigenthümliche kamm- und federfahnenähnliche Gebilde.

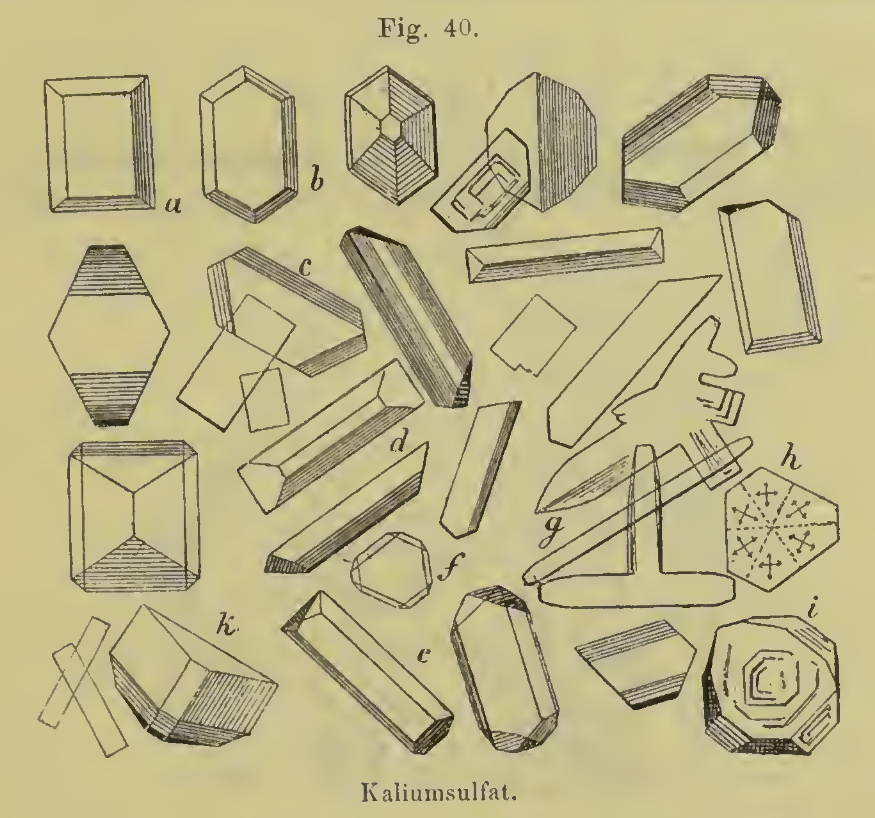
Borfluorkalium, s. Bor.

Titanfluorkalium, s. Titan.

f. Kaliumsulfat.

Das neutrale Kaliumsulfat, K_2SO_4, ist eine als Nebenproduct bei Reactionen sehr häufig auftretende Verbindung. Deshalb und

Fig. 40.



Kaliumsulfat.

weil auch die quantitative Bestimmung des Kaliums nicht selten in dieser Form ausgeführt wird, kann es wünschenswerth erscheinen, die herrschenden Krystallformen des Salzes zu kennen. Die Formen, in welchen es auftritt, sind sehr verschieden. Am häufigsten erscheinen rectanguläre Tafeln (Fig. 40 a), manchmal in die Länge gestreckt und an den Enden etwas zusammengezogen; sehr reine Lösungen geben mitunter dachähnliche Formen und Bildungen von anscheinend hemimorphem Charakter, welche an das Bitartrat erinnern (Fig. 40 d, e, k). Nicht selten erscheint es in sechsseitigen Tafeln (Fig. 40 c); diese sind, wie das Verhalten im polarisirten Lichte zeigt, theils einfache Formen,

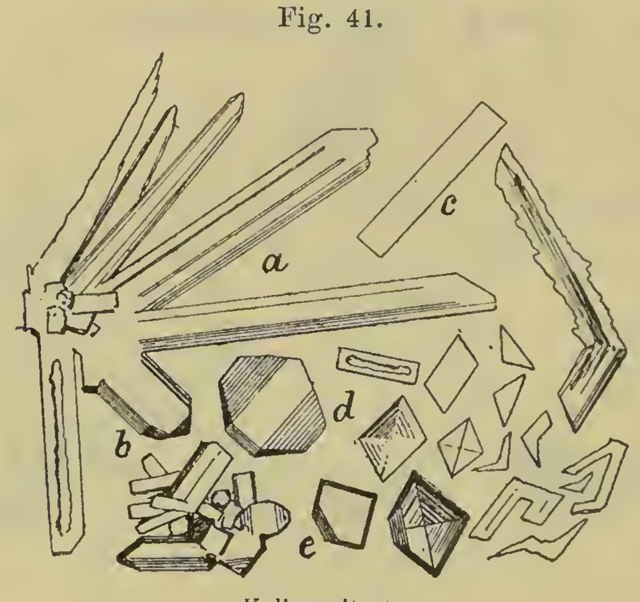
bisweilen aber auch, besonders aus Salzsäure haltenden Lösungen, Drillings- oder Sechslings-Bildungen (Fig. 40 h). Der wirklich hexagonalen Modification des Salzes begegnet man wohl nur ausnahmsweise. Es tritt fast immer in sechsseitigen Tafeln auf, die sich durch ihr Verhalten im polarisirten Lichte als optisch einaxig charakterisiren. Beim Auftreten der anscheinend hexagonalen Formen des Kaliumsulfates, wie der in Fig. 40 f, h und i dargestellten, bleibt eine Verwechselung mit Alaun möglich, welcher letztere bekanntlich gewisse abnorme Polarisationserscheinungen zeigt.

Die Polarisationserscheinungen des Kaliumsulfates sind besonders an dünnen Krystallen schwach.

g. Kaliumnitrat.

Für die Beurtheilung mancher mikroskopischer Reactionen, bei welchen Kaliumnitrat vorkommen kann, mag es nützlich sein,

Fig. 41.



Kaliumnitrat.

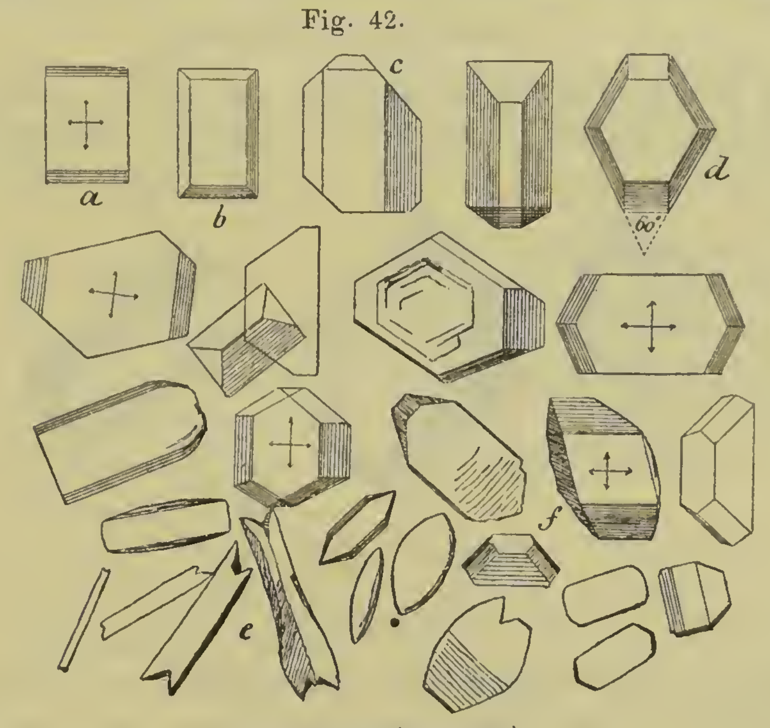
die Formen dieses Salzes zu kennen. Gewöhnlich — auf dem Objectglase durch Verdunstung seiner Lösung krystallisirt — erscheint es in langen, flachen, meist vielfach cannelirten Prismen (Fig. 41 a), welche, wenn sie grösseren Umfang besitzen, nicht selten Hohlräume oder Mutterlauge einschliessen. Sie liegen in der Regel auf dem Brachypinakoid $\infty \breve{P} \infty$ (010). Ihre Enden verlaufen entweder — bei vollkommenster Ausbildung — in der Combination des brachydiagonalen Domas $\breve{P} \infty$ (011) mit der Pyramide P (111), letztere Form meist nur untergeordnet (Fig. 41 a), oder in unvollzähliger Ausbildung wie in Fig. 41 b, manchmal einfach

rectangulär (Fig. 41 c). Seltener erscheinen kurze, nach dem Brachypinakoid tafelförmige Krystalle, wie Fig. 41 d, oder Tafeln von rhombischen Umrissen, wie in Fig. 41 e. Letztere scheinen der hexagonalen Modification des Salzes anzugehören und sind dem Natronsalpeter sehr ähnlich.

h. Fluorkalium, KF, $2 H_2O$.

Einige brauchbare Reactionen beruhen auf Zersetzungen und Neubildungen bei der Schmelzung gewisser Körper mit über-

Fig. 42.



Fluorkalium (gewässert).

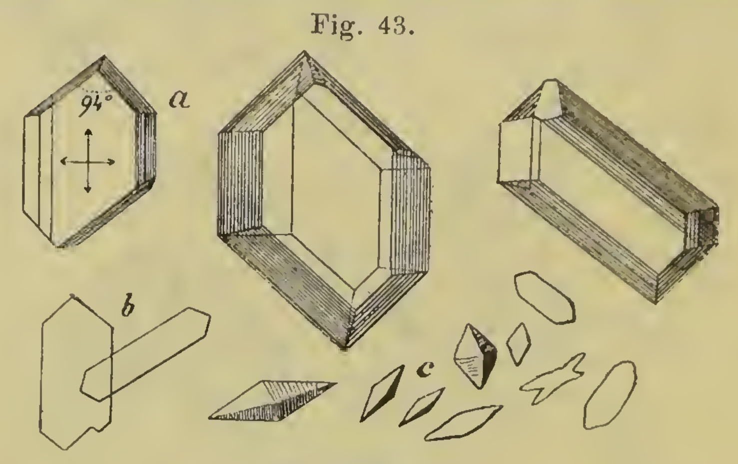
schüssigem Fluorkalium. Löst man das Schmelzproduct in einer geringen Menge Wasser und lässt die Lösung auf dem Objectglase verdunsten, so scheiden sich in der Regel nach kurzer Zeit klare, meist rectangulär tafelförmige oder prismatische Krystalle von gewässertem Fluorkalium ab. Die Krystalle besitzen einen rhombischen Habitus; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass sie dem monoklinen Systeme angehören können. Die meisten Krystalle erscheinen als rectanguläre, an zwei gegenüberliegenden Rändern zugeschärfte Tafeln (Fig. 42 a); an einzelnen sind alle Ränder zugeschärft (Fig. 42 b); dazu tritt nicht selten eine domatische Abstumpfung der Ecken (Fig. 42 c), welche schliesslich zu Tafeln von rhombischen Umrissen führt (Fig. 42 d). Der spitze, ebene Winkel des Rhombus beträgt beiläufig 60° und be-

dingt das Auftreten von anscheinend regelmässig sechsseitigen Täfelchen. Die ungleichmässige Ausbildung einzelner domatischer Flächen bringt es mit sich, dass manche Krystalle ein wenig symmetrisches Aussehen besitzen (Fig. 42 f). Bisweilen finden sich eigenthümliche, an den Enden gegabelte Prismen (Fig. 42 e), welche vielleicht einem anderen Salze angehören. Die Substanz polarisirt auffallend schwach; sehr dünne Täfelchen sind anscheinend isotrop. Die Auslöschungsrichtungen liegen den Symmetrieebenen parallel.

i. Kaliumcarbonat.

Das Kaliumcarbonat krystallisirt aus seinen Lösungen zwar nur schwierig, kommt jedoch beim Verdunsten derselben auf dem

Fig. 43.



Kaliumcarbonat.

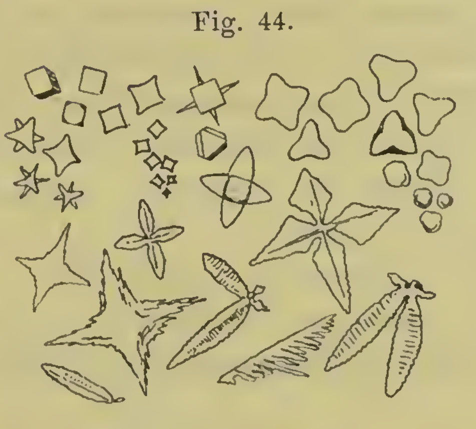
Objectglase bei manchen Reactionen nebenbei zur Entwickelung. Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an und erinnern im Habitus an die Augitformen (Fig. 43 a). Eine symmetrische sechsseitige Fläche herrscht an denselben vor; in der Regel liegen sie auf dieser. Der ebene, stumpfe Winkel dieser Fläche am Scheitel misst ca. 94°. Sehr dünne Krystalle erscheinen als sechsseitige Lamellen (Fig. 43 b). Eine Auslöschungsrichtung halbirt den Winkel von 94° und liegt zwei Seiten des Sechseckes parallel. Die Polarisationserscheinungen sind ziemlich lebhaft; sehr charakteristisch ist ein System von feinen farbigen Interferenzlinien, welche die Krystalle an den Rändern parallel zu den äussersten Kanten umsäumen.

Bisweilen bilden sich aus solchen Lösungen sehr kleine spitzpyramidale Krystalle (Fig. 43 c), welche vielleicht einem Salze mit anderem Wassergehalte angehören. Die Entstehungsbedingungen dieses Salzes sind noch nicht genau bekannt.

§. 20. Kobalt und Nickel.

Die smalteblaue Färbung der Glasflüsse durch Kobalt reicht hin, um Spuren dieses Metalles neben Nickel und sogar neben Eisen nachzuweisen, besonders wenn man Borax anwendet und nur dafür sorgt, die von Eisenoxyd herrührende Färbung durch ausreichende Reduction — vermittelst Zinn oder auf Kohle — zu beseitigen. Ein auf der Bildung von Mikrokrystallen beruhender Nachweis könnte allenfalls durch das Kobaltkaliumnitrit geliefert werden, welches aus mit Essigsäure versetzten Kobaltlösungen durch Kaliumnitrit als gelber Niederschlag ausgefällt wird, bei Anwendung hinreichend verdünnter Lösungen in Würfeln und Oktaëdern, gewöhnlich nur in Skelettformen des tesseralen Systems (Fig. 44).

Fig. 44.



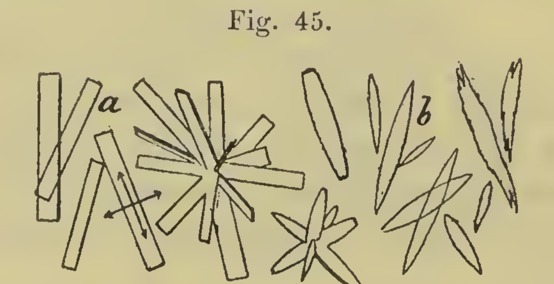
Kobaltkaliumnitrit.

Viel schwieriger ist die Aufgabe, Spuren von Nickel neben anderen Metallen, namentlich neben Kobalt und Eisen, nachzuweisen. Dabei versagen die gewöhnlichen analytischen Methoden besonders dann, wenn man nur über geringe Substanzmengen zu verfügen hat. Unter allen Methoden, welche in dieser Hinsicht geprüft werden, gab jene die verhältnissmässig besten Resultate, welche sich auf die Bildung von oxalsaurem Nickeloxydulammoniak gründet. Salpetersaure Lösungen von Kobalt und Nickel, welche durch Abdampfen bis fast zur Trockniss vom Ueberschuss der Säure annähernd befreit sind, geben selbst in ziemlich grosser Verdünnung mit Oxalsäure einen Niederschlag der Oxalate von Kobalt und Nickel, im Ueberschuss von Oxalsäure nicht oder kaum löslich. Gleichzeitig vorhandenes Eisen bleibt als Oxalat in Lösung und kann allenfalls durch Filtration entfernt werden. Bei der Operation auf dem Objectglase kommt der Umstand zu statten, dass bei Anwendung genügend verdünnter, höchstens zweiprocentiger Lösungen die Oxalate des Nickels und Kobalts, besonders aber das erste, sich ziemlich fest an die Glasfläche setzen, so dass der darüberstehende Flüssigkeitstropfen abgegossen

und der Krystallabsatz durch vorsichtiges Abspülen mit Wasser sogar ausgewaschen werden kann.

Das Oxalat des Kobalts erscheint, aus reinen Kobaltlösungen gefällt, in flachen rectangulären Prismen (Fig. 45 a), aus nickelhaltigen Lösungen in beiderseits zugespitzten Nädelchen (Fig. 45 b); beide löschen parallel und rechtwinkelig zur Längsaxe aus. Das Oxalat aus reinen Nickellösungen bildet kleine, trapezförmige oder rhombische Schuppen (Fig. 46), gewöhnlich aber flache Kügelchen und Sphäroide von ziemlich lebhafter Polarisation, in ihrer Form erst bei $^{500}/_1$ Vergrösserung deutlich zu unterscheiden. Schon bei einem Gehalt der Lösung von $^1/_3$ Nickel auf $^2/_3$ Kobalt erscheinen die prismatischen Formen nur mehr vereinzelt (z. B. bei den gewöhnlichen Varietäten des Linnéit von Müsen); bei gleichen Mengen Nickel und Kobalt sind nur die Formen des Nickelsalzes zu beobachten; bei $^1/_4$ Nickel auf $^3/_4$ Kobalt überwiegen die Nadeln

Fig. 45.



Kobaltoxalat.

Fig. 46.



Nickeloxalat.

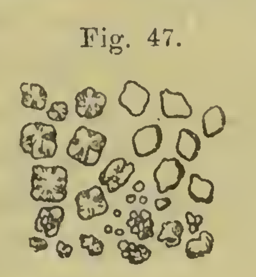
des Kobaltsalzes. Es scheint demnach, dass die Oxalate der beiden Metalle einzeln verschieden krystallisiren, wahrscheinlich mit anderem Wassergehalt, dass aber in den Mischungen isomorphe Salze sich bilden, in welchen — bei gleichen relativen Mengen — das Nickelsalz eine grössere formbestimmende Kraft besitzt, während nur bei starkem Vorwalten des Kobaltsalzes die Form desselben ausschliesslich zur Geltung kommt.

Nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit löst sich der Niederschlag in einem Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit langsam aber vollständig auf. Reine Kobaltlösungen bleiben dabei, wenn nicht die Verdunstung zu weit fortschreitet, klar; bei Gegenwart geringer Mengen von Nickel bildet sich in einigen Minuten, bei grösserem Nickelgehalt in kürzerer Zeit, der Absatz eines krystallinischen Niederschlages von Nickelammoniumoxalat, welcher gewöhnlich aus kugeligen und flach sphäroidischen Gebilden, bisweilen auch aus vierlappigen oder abgerundeten Schuppen von rhombischen Umrissen besteht (Fig. 47). Sie zeigen in der Regel

Aggregatpolarisation. Selbst in Verbindungen, welche so wenig Nickel enthalten wie das käufliche metallische Kobalt, lässt sich die Gegenwart des ersteren auf diesem Wege noch deutlich erkennen.

Bei der Behandlung eisenhaltiger Arsenide oder Sulfarsenide des Kobalts und Nickels, z. B. Glaucodot, Smaltin, Chloanthit etc. mit Salpetersäure scheidet sich, wenn man die Lösung vorsichtig bis zur Trockniss abdampft, das meiste Eisen in Form unlöslicher basischer Salze ab, und man hat dann in der durch Zusatz von Wasser erzielten Lösung fast nur mit Kobalt und Nickel zu thun. Nebenbei treten beim Verdunsten derselben auch die scharf entwickelten Oktaëder und Hexaëder der arsenigen Säure auf. Wenn etwas grössere Mengen von Substanz zur Verfügung stehen, empfiehlt sich zur annähernden Trennung der beiden Metalle das Verfahren, welches Jorissen [1]) angegeben hat: man fällt die Lösung derselben durch Natronlauge, fügt Brom hinzu, dann sehr wenig Cyankalium, schüttelt, filtrirt und verdampft das Filtrat, welches das Nickel enthält, mit Königswasser zur Trockniss.

Fig. 47.



Nickelammoniumoxalat.

§. 21. Kohlenstoff und Kohlensäure

nebst einigen kohlenstoffhaltigen (organischen) Säuren.

a. Kohlenstoff.

Um die Gegenwart von Kohlenstoff in Mineralkohlen, fossilen Harzen, Graphit oder in organischen Kohlenstoffverbindungen mikroskopisch zu erkennen, empfiehlt es sich, dieselben zu oxydiren, den Kohlenstoff als Kohlensäure zu binden und in dem entstandenen Carbonat nachzuweisen. Man kann dabei wie folgt verfahren. Eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz (bei fossilen Kohlen und Graphit genügt ein Milligramm und weniger) wird in feingepulvertem Zustande mit etwa 50 mg Kaliumnitrat in einem nicht allzu dünnwandigen Glaskölbchen [2]) rasch

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Ch. 21, 208.

[2]) Man kann sich anstatt dessen auch eines kleinen, gut verschlossenen Platintiegels oder Silbertiegels bedienen. Platin wird dabei stets etwas angegriffen. Doch ist man bei der Operation im Tiegel nicht so sicher, die Einwirkung kohlenstoffhaltiger Gase auszuschliessen, wie im Glaskolben.

vor dem Löthrohr bis zur Rothglühhitze gebracht. Es hat auf den Verlauf der Reaction keinen Einfluss, wenn das Glas dabei zu schmelzen beginnt. Das erkaltete Schmelzproduct, welches nun, wenn Kohlenstoff vorhanden war, neben Kaliumnitrat und Kaliumnitrit auch Kaliumcarbonat enthält, wird durch Aufgiessen von einigen Tropfen Wasser ausgelaugt. In der Regel reagirt die Lösung, selbst wenn sich sehr geringe Mengen von Carbonat gebildet haben, mit Curcuma deutlich alkalisch [1]).

Die Kohlensäureentwickelung auf Zusatz einer Säure kann bei Anwesenheit nur geringer Mengen von Kaliumcarbonat leicht übersehen werden. Anstatt die Lösung in dieser Hinsicht zu prüfen, bringt man einen Tropfen derselben auf ein Objectglas und setzt eine geringe Menge einer wässerigen neutralen Lösung von Calciumnitrat hinzu. Bei Gegenwart von Kaliumcarbonat bildet sich ein weisser Niederschlag von Calciumcarbonat, in welchem man nach einiger Zeit unter dem Mikroskop die charakteristischen kleinen Rhomboëder dieses Salzes neben seinen kugeligen und ellipsoidischen Formen beobachten kann (s. o. §. 10 und Fig. 22).

b. Kohlensäure.

Der eben beschriebenen Fällung durch Calciumnitrat (oder Calciumchlorid) kann man sich überhaupt bedienen, wenn es sich darum handelt, die Kohlensäure in wasserlöslichen Verbindungen nachzuweisen. Bei Carbonaten, welche sich in Wasser nicht lösen, bleibt man auf die Methode angewiesen, welche gewöhnlich zum Nachweise der Kohlensäure dient, der Entwickelung gasförmigen Kohlendioxydes bei der Behandlung solcher Körper mit Säuren. Es ist für die Beobachtung günstiger, diese Operation im Probirkölbchen vorzunehmen als auf dem Objectglase, selbst wenn nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen. Dabei darf man nicht vergessen, dass die Kohlensäureentwickelung aus einigen Carbonaten des Mineralreiches (Dolomit, Magnesit, Eisenspath, Manganspath) erst beim Erwärmen stattfindet.

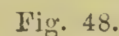
---

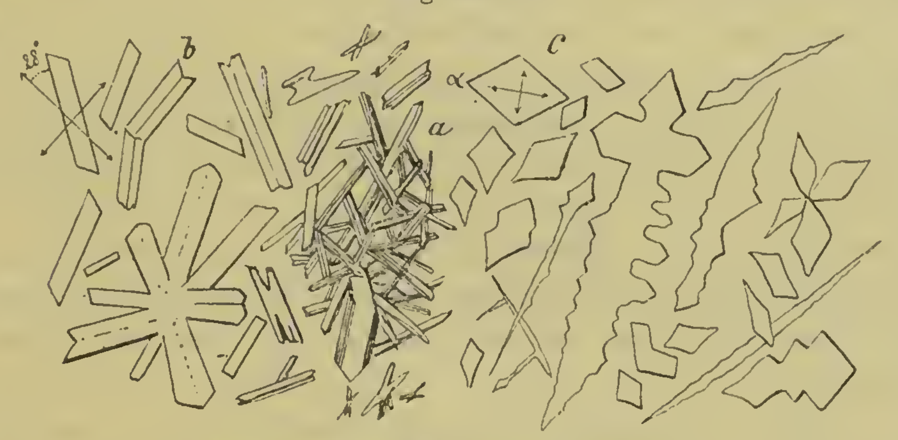
[1]) Diese Reaction ist noch kein zweifelloser Beweis für die Gegenwart von Carbonaten, weil bei zu lange fortgesetztem Glühen sich Kaliumsilicate und sogar Kaliumoxyd bilden können. Vergl. Stas, Atomg. u. Proportionen, 352.

c. Aepfelsäure.

Das Calciumsalz der Aepfelsäure bildet einen flockigen, amorphen, das Blei- und Mercurosalz pulverige Niederschläge ohne bestimmbare Formen; dieselben eignen sich nicht für den mikroskopischen Nachweis der Säure. Mehr Anhaltspunkte für die Erkennung gewährt das Silbersalz, die sichersten Kennzeichen liefert ihr Verhalten bei der trockenen Destillation.

α. Silbermalat. Die neutrale Lösung äpfelsaurer Salze giebt mit Silbernitrat bei verzögerter Einwirkung einen feinpulverigen Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop in einzelne Krystallflocken von radialer Gruppirung und in flache Sphäroide von gleicher Bildung auflöst. Die Sphäroide, welche vorherrschen, zeigen die bekannte Aggregatpolarisation solcher radialfaseriger Gebilde, welche aus prismatisch auslöschenden Fasern zusammengesetzt sind (wie Kupfernitrat, Ceriumsulfat, Thoriumsulfat etc. Vergl. Fig. 25 c). Das Silbermalat löst sich leicht in Ammoniak und scheidet sich beim Verdunsten desselben in kugel- und scheibenförmigen Krystallwarzen ab, welche Aggregatpolarisation besitzen.


Fig. 48.



Maleïnsäure und Maleïnsäure-Anhydrid.

β. Beim Erhitzen in einem Glaskölbchen schmilzt die Aepfelsäure leicht zu einer klaren Flüssigkeit. Wird sie über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so beginnt sie zu schäumen und weisse Dämpfe auszustossen, die sich an den kälteren Theilen der Röhre als ein Sublimat von farblosen Krystallen verdichten. Die Hauptmasse dieses Sublimates besteht aus einem Netzwerk von prismatischen Krystallen, deren Enden jedoch selten so deutlich ausgebildet sind, dass sie Schlüsse auf das Krystallsystem zulassen würden (Fig. 48 a). Hier und da findet man isolirte

Individuen; solche zeigen stets schiefliegende Endflächen, erinnern an die gewöhnlichen Gypskrystalle und zeigen auch ähnliche Zwillingsverwachsung (Fig. 48 b). Bei einigen liegen die Auslöschungsrichtungen parallel und rechtwinkelig zur Längsaxe; bei anderen schneiden sie dieselbe unter schiefen Winkeln. Sie gehören der nach Bodewig[1]) monoklin krystallisirenden Maleïnsäure an.

Nimmt man die Erhitzung in einem Platintiegel vor und bedeckt denselben, nachdem man einen Theil der Dämpfe entweichen liess, mit einem kalten Glasplättchen, so setzt sich auf demselben ein krystallisirtes Sublimat ab, welches neben den prismatischen Formen der Maleïnsäure mitunter auch rhombische Tafeln von diagonalen Auslöschungen und verwandte Zerrformen zeigt (Fig. 48 c), welche wahrscheinlich dem rhombisch krystallisirenden Maleïnsäureanhydrid angehören[2]). Bisweilen lässt sich der spitze ebene Winkel α des Rhombus $= 73^0\ 45'$ messen.

d. Ameisensäure.

Der mikroskopische Nachweis der Ameisensäure kann durch die Darstellung ihres Silbersalzes und Mercurosalzes sowie durch die Abscheidung von Quecksilberchlorür aus Quecksilberchlorid geführt werden. Fast alle bekannten Formiate sind in Wasser leicht löslich und zu den Reactionen geeignet, wenn die Basis derselben mit Salpetersäure eine leicht lösliche Verbindung bildet und nicht selbst auf Silbersalze und Mercurosalze einwirkt. Am besten gelingen die Reactionen mit den Formiaten der fixen Alkalien[3]) sowie der alkalischen Erden. Wesentlich für das Gelingen der Reactionen ist die Bedingung, dass die Lösungen neutral seien.

α. Silberformiat, HCO_2Ag. Versetzt man einen Tropfen einer nicht zu sehr verdünnten Lösung eines Formiates auf dem Objectglase mit Silbernitrat, so entsteht je nach dem Concentrationsgrade sogleich oder im Verlaufe der Verdunstung ein Niederschlag von flimmernden Krystallblättchen, welche anfangs unter dem Mikroskop als langgestreckte rectanguläre Lamellen erscheinen. Von den kurzen Seiten erstrecken sich in der Regel

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 5, 559.

[2]) Bodewig, ebend. 558.

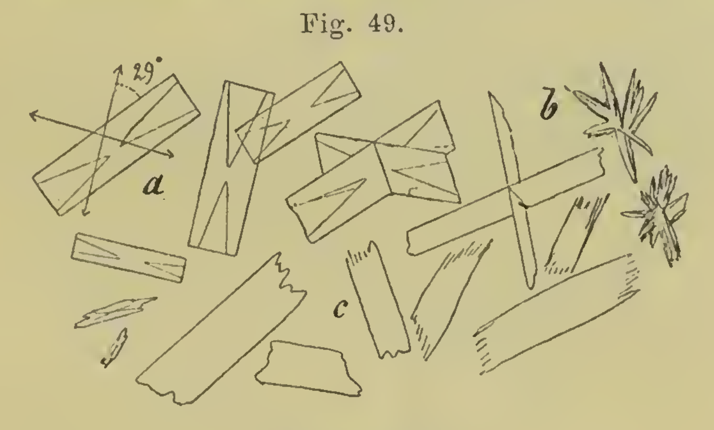
[3]) Neutrales Ammoniumformiat bildet mit Mercuronitrat feinpulverige graue Niederschläge.

nach der Mitte der Krystalle hin zwei in je eine Spitze auslaufende Zwickel von geringerer Dicke (Fig. 49 a). Durch das fortschreitende Wachsthum verlieren die Enden gewöhnlich ihre geradlinige Begrenzung und verlaufen ausgefasert und gefranst (Fig. 49 c).

Die Krystalle polarisiren ziemlich lebhaft; eine Auslöschungsrichtung schneidet die Längskante der Lamellen unter 29 bis 30°. Aus stärkeren Lösungen bilden sich unregelmässig angeordnete Gruppen und flockige Aggregate (Fig. 49 b).

Beim Erhitzen des Objectglases schrumpfen die Krystalle rasch ein, verschwinden und zersetzen sich unter Abscheidung

Fig. 49.



Silberformiat.

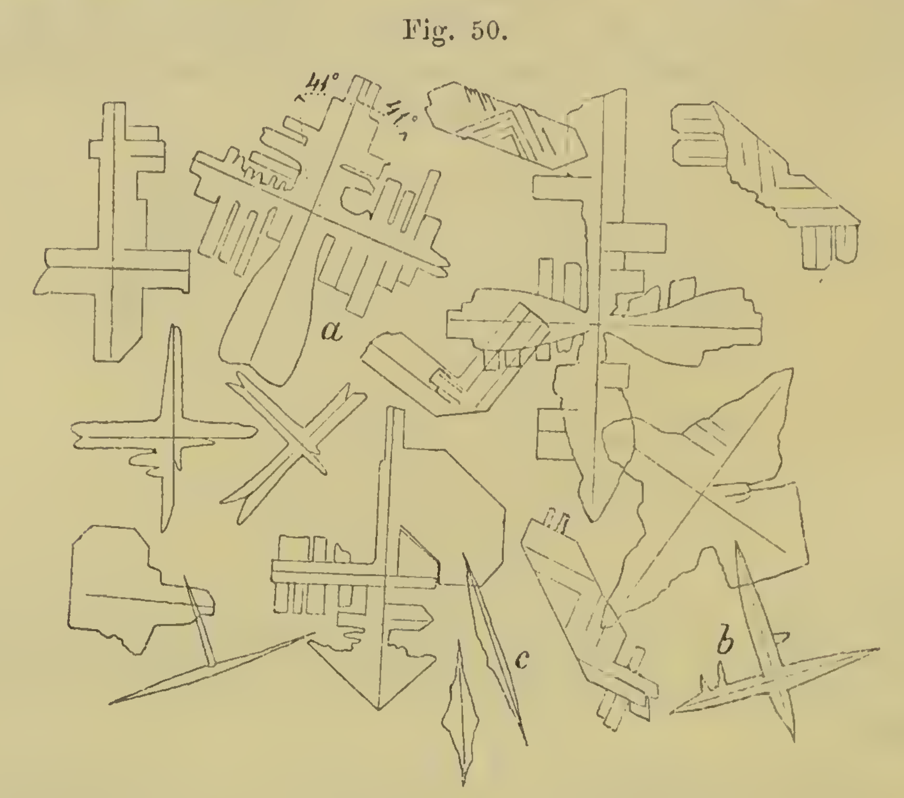
von metallischem Silber, welches theils als glänzender Beleg des Glases, theils in krausen Flocken von schwarzer Farbe erscheint.

β. Mercuroformiat, $(HCO_2)_2Hg_2$. Der Niederschlag, welchen Mercuronitrat in Lösungen von ameisensauren Salzen hervorbringt, zeigt im Allgemeinen eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Silbersalz; bei genauerer Untersuchung unter dem Mikroskop ergeben sich charakteristische Eigenthümlichkeiten der Quecksilberverbindung. Die Krystalle der letzteren erscheinen als rectanguläre oder blattförmig gestaltete dünne Lamellen, welche in der Regel zu grösseren, in der Grundanlage rechtwinklig kreuzförmigen Gebilden verwachsen sind (Fig. 50 a, a. f. S.). An die Hauptarme des Kreuzes setzt sich, gleichfalls rechtwinklig, oft eine zweite Generation von Lamellen an. Durch das Centrum des Gebildes laufen zwei sich rechtwinklig kreuzende, sehr feine gerade Fugen. Diese sind, wie die Untersuchung im polarisirten Lichte ergiebt, Zwillingsgrenzen und finden sich auch an einzelnen Lamellen.

Die Krystalle polarisiren sehr lebhaft und erscheinen zwischen gekreuzten Nicols in prächtigen Interferenzfarben. Eine Auslöschungsrichtung schneidet die Längskante der Lamellen unter 41 bis 42°, unter demselben Winkel beiderseits die Zwillingsnaht.

Neben diesen vorherrschenden Formen treten auch kleinere viergliedrige Gruppen (Fig. 50 b) und einzelne schmale Krystallblätter auf (Fig. 50 c), welche parallel und senkrecht zu ihrer Längsaxe auslöschen.

Fig. 50.



Mercuroformiat.

Ausserdem kann man unter dem Mikroskop, wenn die Reaction auf dem Objectglase vorgenommen wurde, noch eine Abscheidung von feinem Krystallpulver beobachten, welche schon vor dem Erscheinen der grossen Krystalle stattfindet.

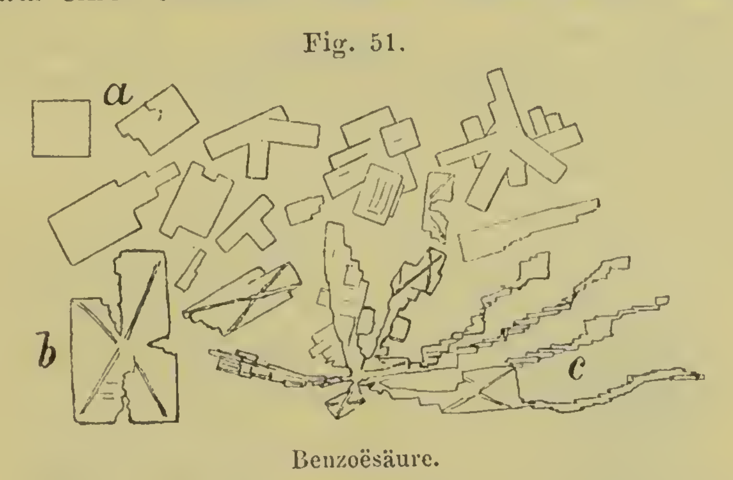
Lässt man den Tropfen, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, auf dem Objectglase eintrocknen, so tritt eine eigenthümliche Zersetzung des Salzes ein, die sich darin zeigt, dass nicht bloss neben den Krystallen zahlreiche, sehr feine dendritische Bildungen von gelber Farbe erscheinen, sondern dass auch die Krystalle selbst unter Erhaltung ihrer äusseren Umgrenzung grösstentheils in solche dendritische Massen — vermuthlich ein basisches Quecksilbersalz — umgewandelt sind.

γ. Eine sehr empfindliche Reaction für Ameisensäure beruht darauf, dass die Lösung neutraler ameisensaurer Salze beim Kochen mit Quecksilberchlorid-Lösung zerlegt wird, wobei unlösliches Mercurochlorür zur Abscheidung kommt. Bei Anwendung hinreichend verdünnter Lösungen erscheint das Mercurochlorür in sehr kleinen, oft rauhen und an den Enden gegabelten tetragonalen Prismen (Fig. 91), welche parallel und rechtwinklig zu ihrer Längsaxe auslöschen. S. Quecksilber, §. 32 a. — Vergl. Ceriumformiat, §. 11 c.

e. Benzoësäure.

α. Die einfachste und beste mikroskopische Reaction auf Benzoësäure beruht auf der Abscheidung der in kaltem Wasser schwer löslichen Säure aus ihren wasserlöslichen Verbindungen durch Zusatz einer stärkeren Säure. Dabei kommt der Umstand

Fig. 51.



Benzoësäure.

zu statten, dass die meisten benzoësauren Salze in Wasser löslich sind. Setzt man zu einem Tropfen einer Lösung von benzoësaurem Natrium, welche in 100 ccm Wasser 1 g trockenen Salzes, ($C_7H_5O_2Na + H_2O$), enthält, eine ganz geringe Menge Salzsäure oder Salpetersäure, so beginnt sofort die Ausscheidung der Säure in ihren charakteristischen Krystallformen. Die bestentwickelten Krystalle erscheinen als dünne, rectanguläre oder quadratische Täfelchen, welche dem monoklinen System angehören [1]) und die Combination $0P . \pm P \infty . P\infty$ mit vorherrschender Endfläche repräsentiren (Fig. 51 a).

Die Krystalle besitzen in ihrem Wachsthume das Streben zur Verlängerung nach der Orthodiagonale und erscheinen des-

---

1) Ueber die Krystallform der Benzoësäure vergl. Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. 4, 62.

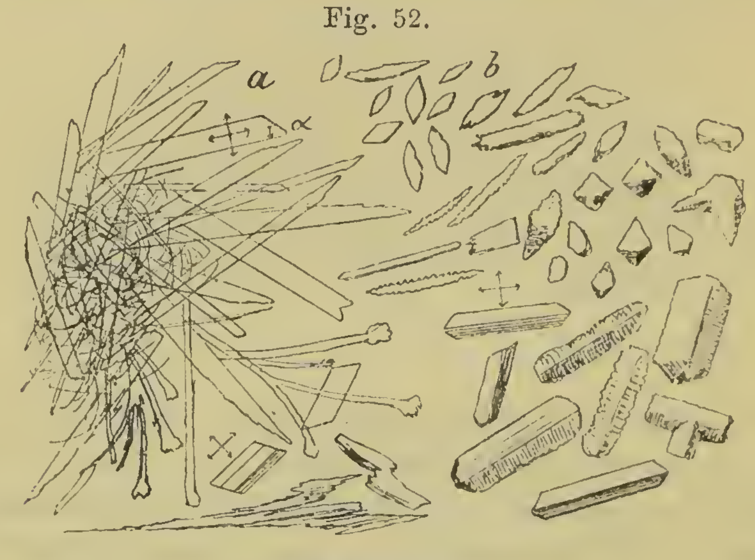
halb nicht selten als lange, flache, rectanguläre Prismen. Bei grösseren Krystallen finden sich oft vier diagonal verlaufende stärkere Rippen (Fig. 51 b). Im Verlaufe der Aggregation bilden sich langgestreckte Krystallfedern, welche aus vielen, annähernd in gleicher Richtung an einander gereihten rectangulären Lamellen bestehen (Fig. 51 c). Solche Aggregate treten bisweilen zu sternförmigen Gruppen zusammen.

Die Täfelchen löschen, flach auf dem Objectglase liegend, zwischen gekreuzten Nicols in keiner Drehung vollständig aus; eine der optischen Axen steht nahezu senkrecht auf der Endfläche; ihr Interferenzbild ist aber mit dem Calderon'schen Ocular nicht wahrnehmbar.

Bei der Destillation der Benzoësäure mit Wasserdampf erhält man dieselbe im erkalteten Destillat in Krystallen von denselben Formen wie die vorher beschriebenen.

β. Silberbenzoat. Versetzt man eine genügend verdünnte Lösung eines benzoësauren Salzes (z. B. 1 g benzoësaures

Fig. 52.



Silberbenzoat.

Natrium auf 200 bis 250 ccm Wasser) mit Silbernitrat, so bildet sich gleich oder im Verlaufe der Verdunstung ein Krystallniederschlag, welcher zweierlei Formen erkennen lässt. Den grössten und zuerst erscheinenden Theil des Niederschlages bildet ein wirres, aus stärkeren Lösungen wolliges Haufwerk schmaler, sehr dünner, oft gekrümmter Lamellen, welche an den frei stehenden Enden abgeschrägt sind und dort einen spitzen Winkel α von ca. 40 bis 50° zeigen oder sich einseitig gezähnt verjüngen (Fig. 52 a). Sie löschen parallel ihrer Längskante aus, polari-

siren aber nur mässig. Etwas später erscheinen, gewöhnlich zuerst am Rande des Tropfens, kleine rautenförmige Krystalle, welche durch eine Reihe von Zwischenformen in prismatische, an den Langseiten oft gezähnte, überhaupt selten scharfkantige Krystalle übergehen, welche ebenfalls nach ihrer Längskante auslöschen (Fig. 52 b). Die Auslöschungsrichtungen der rautenförmigen Krystalle liegen diagonal.

Aus sehr weit verdünnten Lösungen (1 : 300), welche im ersten Augenblicke gar keinen Niederschlag geben, bilden sich nach einigen Minuten zuerst am Rande des Tropfens die rautenförmigen Krystalle; erst später erscheinen einzelne langgestreckte Lamellen.

Das Bleisalz und Baryumsalz der Benzoësäure tritt nur als staubförmiger Niederschlag ohne bestimmbare Formen auf.

f. Bernsteinsäure.

Um die Bernsteinsäure aus Bernstein abzuscheiden, erhitzt man ein Körnchen des letzteren in einem Glaskölbchen und setzt die Erhitzung so lange fort, bis unter Sieden der grösste Theil der Masse sublimirt ist. Man lässt hierauf den Inhalt des Kölbchens erkalten und bringt dann drei bis vier Tropfen Wasser in dasselbe. Nach einiger Zeit wird die Lösung von dem ungelösten brenzlichen Oel abgegossen und tropfenweise auf mehrere Objectgläser vertheilt.

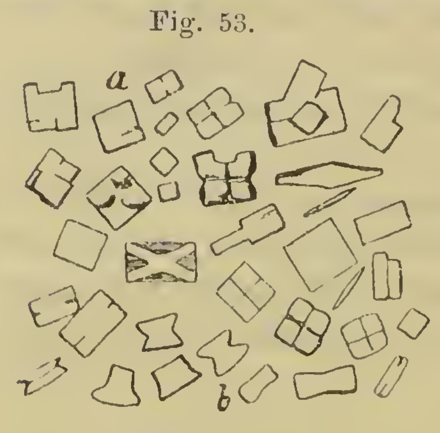
Die Krystallisationen der Bernsteinsäure selbst aus ihrer wässerigen Lösung auf dem Objectglase fallen selten so deutlich aus, dass man sie zur Erkennung der Säure verwerthen kann. Es ist deshalb sicherer, zum Nachweise derselben eine der in der Folge beschriebenen Reactionen auszuführen; der charakteristischen Mikrokrystalle wegen empfiehlt sich besonders die unter α. angegebene Methode.

Wasserlösliche Succinate werden unmittelbar nach einer der folgenden Methoden geprüft. Die unter γ. beschriebene Reaction eignet sich nicht, wenn in der Lösung Schwefelsäure oder Sulfate anwesend sind.

α. Baryumsuccinat, $C_4H_4O_4Ba$. Versetzt man eine Lösung von Bernsteinsäure oder bernsteinsaurem Salze (auf dem Objectglase) mit Chlorbaryum (man vermeide einen Ueberschuss), so bleibt sie zunächst klar. Erst bei Zusatz von Ammoniak und

Alkohol bildet sich ein weisser, feiner Krystallniederschlag von Baryumsuccinat. Derselbe besteht aus sehr kleinen, flach würfelförmigen Körperchen oder rechtwinkligen Parallelepipeden, welche sehr oft Einschnürungen besitzen, die parallel den Seiten verlaufen (Fig. 53 a). Das Polarisationsvermögen ist ungleich nach den verschiedenen Flächen; sehr schwach oder fast Null bei den auf der grössten Fläche (z. B. Fig. 53 a), sehr lebhaft bei den auf einer schmalen Fläche liegenden Krystallen (Fig. 53 b). Die Auslöschungsrichtungen liegen auf allen Seiten der Krystalle den Kanten parallel. Nach Untersuchungen an makroskopischen Krystallen [1]) gehören sie dem tetragonalen Systeme an. Die Reaction tritt bei einer Lösung, welche auf 100 ccm Wasser 1 g krystallisirtes Ammoniumsuccinat enthält, noch sofort ein.

Fig. 53.



Baryumsuccinat.

β. Silbersuccinat, $C_4H_4O_4Ag_2$. Salpetersaures Silber bringt in stark verdünnten neutralen Lösungen von bernsteinsaurem Alkali einen Niederschlag von feinen Krystallkörnern hervor, welche sich jedoch in Folge ihrer undeutlichen Formen weniger zum mikroskopischen Nachweise der Bernsteinsäure eignen, als die vorher beschriebene Verbindung. Bei starker Vergrösserung findet man unter dem Krystallpulver des Niederschlages hier und da Formen, welche wie quadratische Täfelchen aussehen; allein die Untersuchung im polarisirten Lichte zeigt, dass sie nicht einheitlich polarisiren, sondern Aggregate sind.

Bei verzögerter Vermischung verdünnter Lösungen von bernsteinsaurem Alkali und Silbernitrat lässt sich auch das Silbersalz der Bernsteinsäure in charakteristischen Krystallskeletten erhalten. Dieselben erscheinen theils als sehr flache Pyramiden von langgestreckter rhombischer Basis, theils aus lanzenspitzenförmigen Skeletten und kreuzförmigen Durchwachsungen solcher Formen, die durch Aggregation in sternförmige Gruppen und Flocken übergehen. Der auf dem Objectglase erhaltene Niederschlag löst sich leicht in einem Tropfen Ammoniak und scheidet

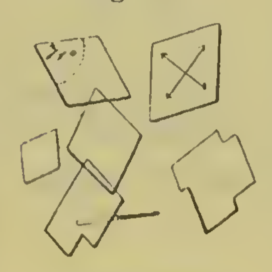
[1]) Aut. Zeitschr. f. Kryst. 1884, S. 525.

sich beim Verdunsten desselben in den gleichen Formen wieder ab. Er ist in Wasser kaum löslich und lässt sich auf dem Objectglase von überschüssigem Silbernitrat oder Alkalisuccinat durch Auswaschen befreien.

Beim Kochen der Flüssigkeit mit dem Niederschlage wird kein Silber abgeschieden.

γ. Bleisuccinat. Nicht zu sehr verdünnte neutrale Lösungen von bernsteinsauren Salzen geben bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschuss von Bleiacetat einen flockigen, weissen Niederschlag von Bleisuccinat, welcher für die mikroskopische Reaction keine Bedeutung hat; in heissen Lösungen bringt Bleiacetat keinen Niederschlag hervor; beim Erkalten scheidet sich ein Niederschlag von krystallisirtem Bleisuccinat ab, welcher in seinen Formen sehr gut charakterisirt ist. Die Krystalle erscheinen vorherrschend als dünne, aber scharf ausgebildete rhombische Tafeln (Fig. 54) mit einem spitzen ebenen Winkel von ca. 71° und diagonalen Auslöschungen. Es lässt sich wegen der geringen Dicke der Krystalle nicht entscheiden, ob dieselben Rhomboëder sind oder dem rhombischen System angehören.

Fig. 54.



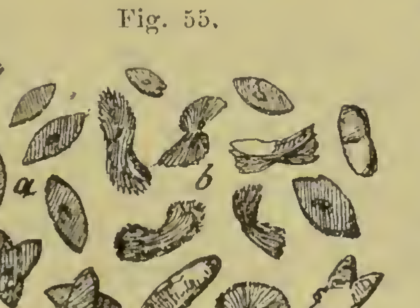
Bleisuccinat.

Das Calciumsuccinat krystallisirt auf dem Objectglase nicht gut und kann deshalb für die mikroskopische Analyse nicht verwendet werden.

g. Citronensäure.

Von den bekannten Reactionen der Citronensäure und ihrer Salze lässt sich nur jene in mikroskopischer Hinsicht verwerthen, welche auf der Bildung des Calciumsalzes beruht.

Fig. 55.



Calciumcitrat.

Versetzt man eine mit Natronlauge neutralisirte Lösung von Citronensäure mit Chlorcalcium so bildet sich zunächst kein Niederschlag; beim Kochen trübt sich jedoch die Flüssigkeit unter Absatz von krystallinischem neutralem Calciumcitrat. Der Nieder-

schlag besteht aus wetzsteinförmigen Aggregaten (Fig. 55 a, a. v. S.), welche, auf der Seite liegend, garbenförmig gestaltet sind (Fig. 55 b) und in jeder Stellung Aggregatpolarisation zeigen. Es ist nicht gelungen, durch Anwendung mehr verdünnter Lösungen einfache Krystalle darzustellen; bei Lösungen, welche auf 1 g krystallisirtes citronensaures Natrium 50 ccm Wasser enthalten, bilden sich noch die beschriebenen Aggregatformen, bei schwächeren Lösungen entsteht beim Kochen kein Niederschlag mehr.

Die Citrate von Blei und Silber sind amorphe, flockige Niederschläge; ein krystallisirtes Baryumcitrat bildet sich, wenn man eine Lösung von citronensaurem Natrium, welche auf 1 g krystallisirtes Natriumcitrat 300 ccm Wasser enthält, auf dem Objectglase mit Baryumnitrat versetzt. Der Niederschlag besteht zum Theil aus einem feinen Pulver, zum Theil aus kleinen, klaren, rectangulären Prismen, welche parallel und rechtwinklig zur Prismenaxe auslöschen.

h. Essigsäure.

Die bekannten Reactionen essigsaurer Alkalien mit Silbernitrat oder Mercuronitrat können insofern auch als brauchbare mikroskopische Reactionen zur Anwendung kommen, als die dabei sich bildenden schwer löslichen Metallsalze bei einiger Verdünnung der Lösungen stets in gut ausgebildeten charakteristischen Formen auftreten.

Die zu besprechenden Reactionen gelingen am besten, wenn man essigsaure Alkalien dazu verwendet. Dazu ist es nöthig, die Essigsäure aus anderen Verbindungen frei zu machen, was durch eine Destillation derselben mit verdünnter Schwefelsäure oder mässig starker Phosphorsäure [1]) nach dem beim Fluor beschriebenen Verfahren geschieht. Das Destillat, welches freie Essigsäure enthält, wird auf zwei Uhrgläschen vertheilt. Die eine Portion wird durch vorsichtigen Zusatz von sehr verdünnter Natronlauge eben neutralisirt. Sollte man im Zusatz von Natronlauge zu weit gegangen sein und eine alkalisch reagirende Lösung erhalten haben, so benutzt man die zweite Portion des Destillates, um sie wieder zu neutralisiren. Die Lösung darf eher schwach sauer reagiren als alkalisch. Diese Operation ist viel-

---

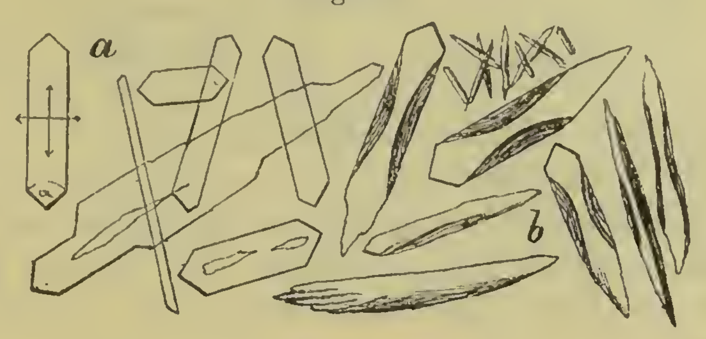
[1]) Vom specif. Gew. 1,2. Vergl. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. **14**, 172. Die Säure muss vollständig frei von Salpetersäure sein.

leicht etwas umständlich, führt aber sicher zum Ziele. Die erhaltene Lösung von Natriumacetat eignet sich sofort zur Gewinnung nachstehender Verbindungen, indem man je einen Tropfen derselben auf ein Ojectglas setzt und entweder Silbernitrat oder Mercuronitrat in kleinen Tropfen an der Spitze eines Glasstabes hinzufügt.

α. Silberacetat, $C_2H_3O_2Ag$. Aus concentrirten Lösungen fällt das Salz in verfilzten und verworrenen Massen kleiner flacher Prismen, an welchen einzelne Formen zu unterscheiden schwer ist; bei Anwendung verdünnter Lösungen (1 g $NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$ auf 20 ccm Wasser) erscheinen die Krystalle grösser, isolirt und sehr scharf ausgebildet als langgestreckte, dünne Tafeln, an den Enden mit einem Winkel α von ca. 90° zugespitzt (Fig. 56 a). Sie



Fig. 56.



Silberacetat.

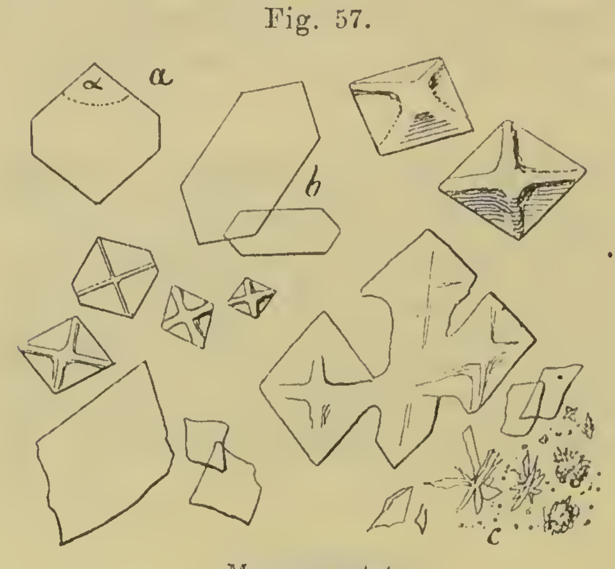
zeigen sehr lebhafte Polarisation und löschen parallel und rechtwinklig zu ihrer Langseite aus.

Lösungen, welche auf 1 g $NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$ 40 ccm Wasser enthalten, geben im ersten Augenblicke mit Silbernitrat keine Fällung; nach einigen Minuten erscheinen aber — besonders am Rande des Flüssigkeitstropfens — neben langgestreckten Zerrformen (Fig. 56 b) auch die normalen Lamellen des Silbersalzes.

β. Mercuroacetat, $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$. Dieses Salz gewährt eine noch empfindlichere Reaction als das Silbersalz, weil es sofort noch aus Lösungen gefällt wird, welche in 160 ccm Wasser 1 g krystallisirtes Natriumacetat enthalten. Bei solchen Verdünnungsgraden bis zu Lösungen, welche auf 1 Natriumacetat 40 g Wasser enthalten, bilden sich dünne Tafeln von rhombischen Umrissen (Fig. 57 a, a. f. S.) mit einem ebenen stumpfen Winkel α von ca. 100°. Sehr oft zeigen sie eine Abstumpfung der spitzen Ecken (Fig. 57 a, b) und zwei diagonal verlaufende stärkere Wachsthumsrippen. Die Krystalle polarisiren, wenn sie eine

gewisse Dicke besitzen, sehr lebhaft und löschen parallel den Diagonalen aus. Kleine und sehr dünne Krystalle erscheinen oft zwischen gekreuzten Nicols in jeder Stellung dunkel; nur die stärkeren Rippen erscheinen dann, wenn sie mit ihren Richtungen gegen die Nicolhauptschnitte 45° bilden, als ein leuchtendes Kreuzchen. — Neben den vorherrschenden, besser ausgebildeten Tafeln erscheinen bisweilen auch Verwachsungen solcher und grössere unregelmässig begrenzte Lamellen. Zugleich zeigt sich bei sehr weit verdünnten Lösungen auch ein Niederschlag von sehr feinen Körnchen, welche keine regelmässige Form erkennen lassen. Aus stärkeren Lösungen, als oben angegeben, bilden sich vorherrschend unregelmässig aggregirte Krystallsterne und Flocken (Fig. 57 c), an welchen die Form der einzelnen Individuen nicht mehr zu erkennen ist.

Fig. 57.



Mercuroacetat.

Es bleibt zu bemerken, dass das Salz in seinen typischen Formen auch in verdünnten Lösungen von **freier** Essigsäure zu Stande kommt.

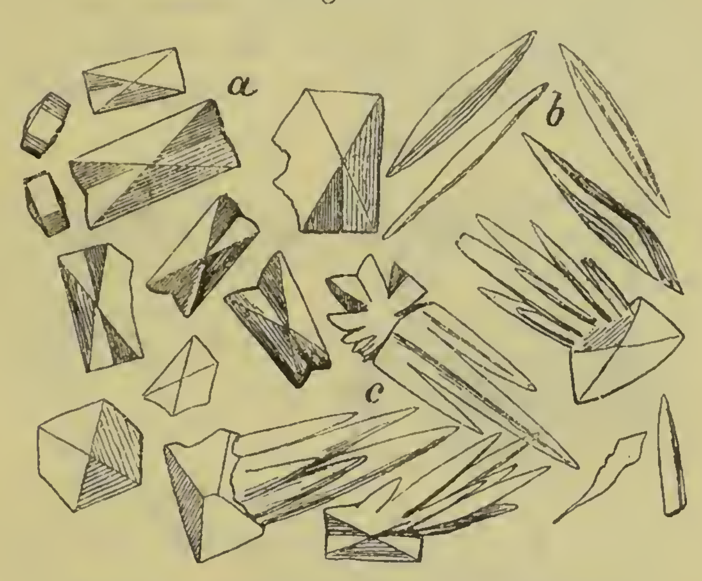
Unter Umständen könnte wohl auch das essigsaure Uranylnatrium (Fig. 113) zum Nachweise der Essigsäure dienen.

i. Mellitsäure.

Die Mellitsäure, $C_6(COOH)_6$, welche eine Reihe von gut krystallisirenden Salzen bildet, lässt sich aus dem Mellit (Honigstein), der einzigen Verbindung, in der sie als Naturproduct bekannt ist, mit geringen Schwierigkeiten als wasserlösliches Ammoniaksalz abscheiden und durch die Krystalle dieses Salzes, besser durch das daraus zu gewinnende Silber-, Kalk- und Barytsalz, nachweisen. Doch sind zur erfolgreichen Durchführung dieser Operationen etwas grössere Substanzmengen — mindestens 2 bis 3 cg — erforderlich. Bei geringeren Substanzmengen empfiehlt sich das unter α. angegebene Verfahren zum mikroskopischen Nachweise der Mellitsäure im Honigstein.

α. Der Mellit löst sich sehr leicht in Salpetersäure. Lässt man einen Tropfen dieser Lösung, welche unter Anwendung einer knapp zureichenden Säuremenge hergestellt ist, auf dem Objectglase verdunsten, so bilden sich Krystalle von recht charakteristischen Formen, welche wahrscheinlich zwei verschiedenen, noch nicht weiter untersuchten Verbindungen angehören. Die einen stellen sich in der Grundlage als rectanguläre Tafeln dar, welche durch eigenthümliche Einkerbungen an der Oberfläche

Fig. 58.



Mellit in Salpetersäure, gelöst und verdunstet.

eine Art Briefcouvertform gewinnen (Fig. 58 a). Die anderen erscheinen als beiderseits zugespitzte, in der Mitte gewöhnlich mit einer Längsrippe versehene flache Prismen (Fig. 58 b), welche nicht selten unter sich zu Gruppen vereinigt und mit den Krystallen der ersten Art eng verwachsen sind (Fig. 58 c).

β. Ammoniummellat. Um das Ammoniumsalz der Mellitsäure, $(NH_4)_6C_{12}O_{12} + 9H_2O$, aus dem Honigstein darzustellen, wird das feine Pulver des letzteren mit der gleichen Menge festen Ammoniumcarbonates und der sechs- bis zehnfachen Menge Wasser einige Minuten bis zum Sieden erhitzt, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Wenn man die angegebenen Mengenverhältnisse beobachtet, gehören die ersten Krystalle, die sich ab-

Fig. 59.

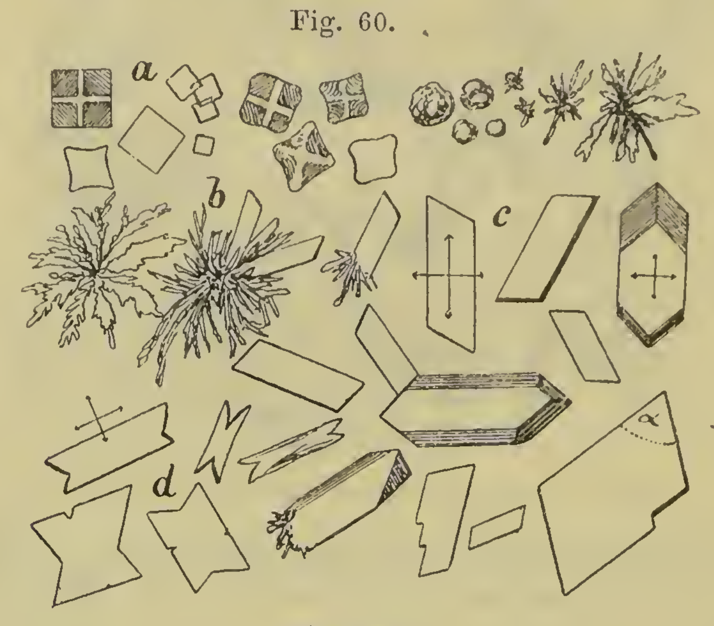


Ammoniummellat.

scheiden, dem Ammoniumsalze der Mellitsäure an. Es sind klare, farblose Prismen des rhombischen Systems, welche, auf dem Objectglase krystallisirt, gewöhnlich nur die Flächen ∞P (110), $\infty \breve{P} \infty$ (010), $0 P$ (001) zeigen (Fig. 59, a. v. S.); in der Regel herrscht das Flächenpaar $\infty \breve{P} \infty$ vor; die Krystalle liegen meist auf einer der Flächen desselben.

γ. Silbermellat. Die in vorher beschriebener Weise gewonnene, gewöhnlich noch etwas unzersetztes Ammoniumcarbonat enthaltende Lösung von Ammoniummellitat wird vorsichtig mit Salpetersäure versetzt, bis sie eben schwach sauer reagirt, reichlich verdünnt und ein Tropfen derselben auf dem

Fig. 60.



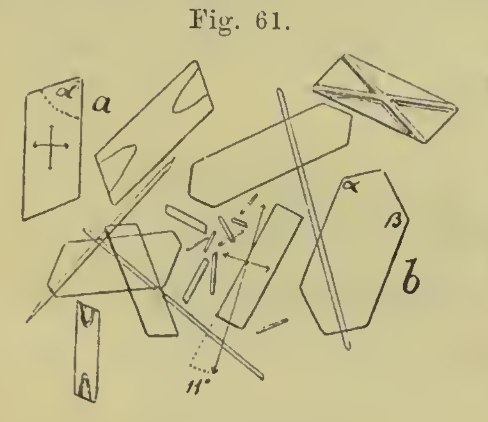
Silbermellat.

Objectglase mit Silbernitratlösung zusammengebracht. Es bildet sich ein Niederschlag, welcher zum Theil, namentlich bei stärkeren Lösungen, keine deutlichen Formen zeigt, sondern sich als eine wolkige Masse von feinem Krystallpulver darstellt; in der Randzone findet man jedoch bald auch deutliche Krystallbildungen, welche zwei verschiedenen Silbersalzen anzugehören scheinen. Das eine, gewöhnlich vorherrschende, bildet kleine quadratische Blättchen (Fig. 60 a), welche oft den Seiten parallel liegende Einschnürungen zeigen, mitunter zu kugelförmigen Aggregaten sich gruppiren und gewiss dem tetragonalen System angehören; das andere erscheint gewöhnlich in schneeflockenähnlichen oder moosförmigen Gebilden (Fig. 60 b), an welchen jedoch, besonders bei verdünnten Lösungen, Uebergänge in scharf entwickelte rhomboidale Tafeln von gypsähnlichem Habitus beob-

achtet werden können (Fig. 60 c, d). An einzelnen grösseren Krystallen dieser Art lässt sich der spitze ebene Winkel α der Lamellen zu 67 bis 68° messen; eine Auslöschungsrichtung liegt einer Seite des Rhomboides parallel. Zwillingsverwachsungen, welche ebenfalls an die des Gypses erinnern, sind nicht selten.

δ. Calciummellat. Bei Zusatz von Calciumchlorid zu einem Tropfen der wie oben dargestellten sehr schwach angesäuerten Lösung des Ammoniumsalzes entsteht ein krystallisirter Niederschlag, der im Habitus der Formen dem klinoaxen Silbersalz sehr ähnlich ist. Doch erscheinen die flachen Prismen gewöhnlich langgestreckt (Fig. 61); der spitze ebene Winkel α am Ende derselben misst beiläufig 72°; oft erscheinen die Enden, wie in Fig. 61 b, durch zwei verschiedene Flächen abgeschlossen, deren eine mit der benachbarten Längskante den Winkel α = 103°, die andere den Winkel β = 115° bildet. Zwillingsformen treten nur selten auf. An manchen Krystallen lassen sich zwei diagonal verlaufende Rippen erkennen.

Fig. 61.



Calciummellat.

ε. Das mellitsaure Baryum, welches sich bei Zusatz von Baryumnitrat zu einem Tropfen der schwach sauren Lösung von Ammoniummellat bildet, erscheint unter dem Mikroskop als eine wirre Masse von äusserst feinen geraden Prismen, welche schief gegen ihre Längsaxe auslöschen, Einzelheiten in den Formen jedoch nicht erkennen lassen.

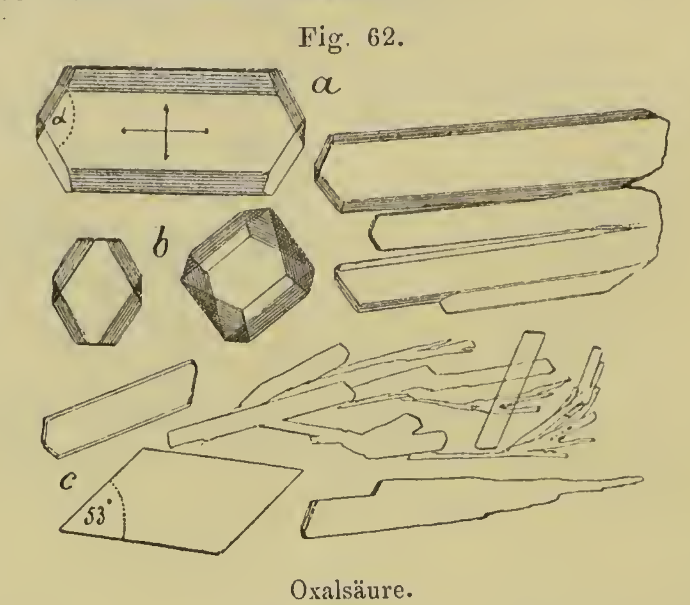
k. Oxalsäure.

Die Verwendung vieler Oxalate in der mikroskopischen Analyse bringt es mit sich, dass in manchen Fällen Oxalsäure auskrystallisiren kann und die Kenntniss ihrer typischen Formen nöthig ist. Die Krystalle der Oxalsäure gehören dem monoklinen System an und repräsentiren, auf dem Objectglase gebildet, gewöhnlich die Combination $0P(001)$, $P\infty(\bar{1}01)$, $-P\infty(101)$, $\infty P(110)$, meistens nach der Orthodiagonale b langgestreckt und flach nach der Basis (Fig. 62 a). Seltener sind kürzere Formen wie in

Fig. 62 b oder rhomboidale Lamellen (Fig. 62 c.[1]). Fast ausnahmslos liegen die grösseren Krystalle auf der basischen Fläche. Der ebene stumpfe Basiswinkel α misst $118^0\ 56'$. Die Auslöschungsrichtungen liegen parallel und rechtwinklig zur Axe b, also zur herrschenden Längsaxe. Die Polarisation ist lebhaft. Trocken an der Luft liegend werden die Krystalle bald trübe.

Controlirende Reactionen können durch Zusatz von Silbernitrat, Bleiacetat, Calciumnitrat, Baryumnitrat, Zinkchlorid etc. ausgeführt werden, wobei sich, wenn man die nöthigen Verdünnungsgrade der Lösungen beobachtet, die krystallisirten Oxalate der betreffenden Metalle bilden. Ebenso ist die Oxalsäure in ihren löslichen Salzen nachzuweisen.

Fig. 62.



Oxalsäure.

Oxalate, welche in Wasser unlöslich sind, werden anhaltend mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumcarbonat gekocht, um sie zu zerlegen. Dabei bildet sich wasserlösliches oxalsaures Alkali, in welchem die Oxalsäure als Calcium- oder Zinksalz nachgewiesen werden kann. Es ist zweckmässig, vorher das überschüssig vorhandene Alkalicarbonat durch eben reichenden Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure zu zerstören.

1. Traubensäure.

Die schärfste Unterscheidung zwischen Weinsäure und Traubensäure auf mikroskopischem Wege gewähren die beiderseitigen

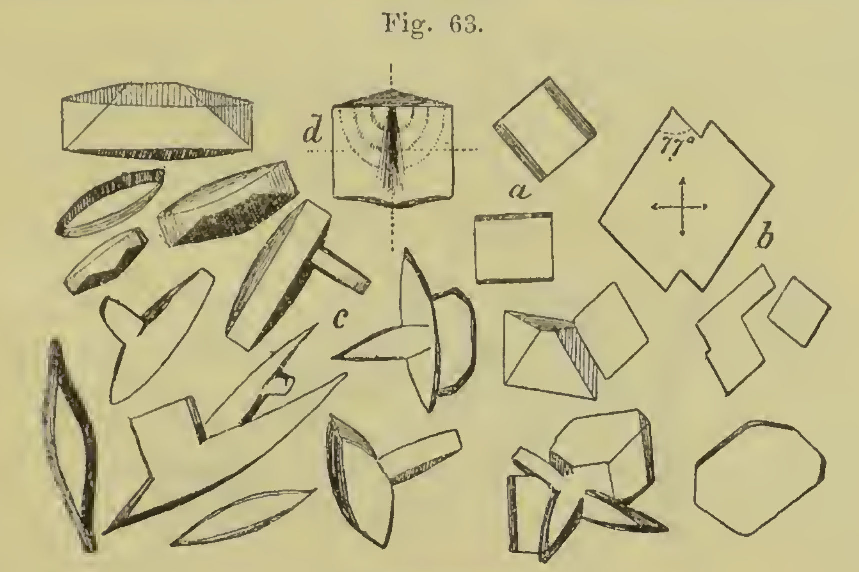
---

[1]) An solchen kann man bisweilen die ebenen Winkel von 59^0 resp. 127^0 messen. Sie scheinen die sonst noch nicht beobachtete Combination $\infty \breve{P} \infty$ (010), $\bar{P}\infty$ $(\bar{1}01)$, $- \bar{P}\infty$ (101) darzustellen, tafelförmig nach $\infty \breve{P} \infty$.

Calciumsalze. Etwas weniger auffallend sind die morphologischen Unterschiede der sauren Kaliumsalze, namentlich in den Skelett- und Zerrformen; das Gleiche gilt von den Silbersalzen.

α. Kaliumbiuvat, $C_4H_4O_6HK$. In Lösungen, welche freie Traubensäure enthalten, bringen Kalisalze einen Krystallniederschlag hervor, welcher in verdünnten Lösungen erst im Laufe des Verdunstens erscheint. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an und bilden entweder annähernd rectanguläre oder quadratische Tafeln (Fig. 63 a), flache, rhomboëderähnliche Formen (Fig. 63 b) oder am häufigsten wetzstein- und spindelförmige Zerrbildungen (Fig. 63 c). Die beiden letzteren Formen löschen

Fig. 63.



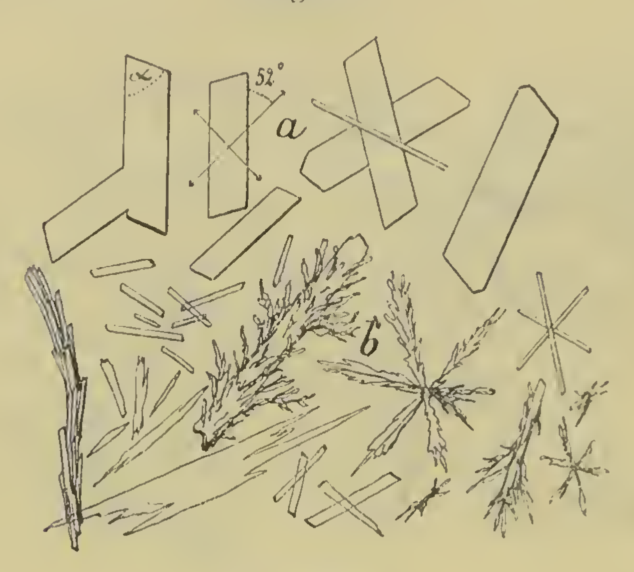
Kaliumbiuvat.

nach ihren Symmetrielinien aus, also die rhombischen Tafeln nach den Diagonalen, die wetzsteinähnlichen Formen nach ihrer Längs- und Queraxe. Die flachen Krystalle von annähernd rectangulärer Form zeigen keine vollständige Auslöschung, weil eine der optischen Axen nahe rechtwinklig auf der grössten Fläche derselben steht. Nimmt man das Ocular ab und setzt den analysirenden Nicol auf, so kommen bei einzelnen dieser Formen die äussersten Theile eines Axenbildes zur Erscheinung, wie in Fig. 63 d, wo die Stellung der beiden Nicolhauptschnitte durch punktirte Linien angegeben ist.

β. Calciumuvat, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$. Neutrale verdünnte Lösungen traubensaurer Salze geben auf dem Objectglase mit Chlorcalcium einen Krystallniederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist und deshalb in der Regel sehr bald erscheint;

in Essigsäure ist derselbe — zum Unterschied von dem Kalksalz der Weinsäure — unlöslich. Der Niederschlag entsteht auch auf Zusatz von Gypslösung, was bei der Weinsäure nicht der Fall ist. Gewöhnlich besteht er aus schneeflockenähnlichen Krystallgruppen oder verästelten Büscheln wie in Fig. 64 b. Dazwischen erscheinen — namentlich an den Rändern des Tropfens — einzelne Krystalllamellen, welche bei stärkerer Vergrösserung (500 : 1) die in Fig. 64 a dargestellten Formen zeigen und im Habitus den gewöhnlichen Gypskrystallen sehr ähnlich sind. Am Ende der Krystalle lässt sich bisweilen der ebene spitze Winkel $\alpha = $ ca. 75° messen.

Fig. 64.



Calciumuvat.

Eine Auslöschungsrichtung schneidet die Langseite der Lamellen unter ca. 52°. An solchen Krystallen, welche mit ihrer grossen Fläche vertical auf dem Objectglase stehen, lässt sich erkennen, dass die Auslöschungsrichtungen auf den schmalen Randflächen parallel und rechtwinklig zur Längsaxe der Krystalle liegen, letztere demnach dem monoklinen System angehören und als die Combination $\infty \breve{P} \infty$ (010), $\infty \bar{P} \infty$ (100), 0P(001) aufgefasst werden können.

γ. Das Silberuvat, aus neutralen Lösungen traubensaurer Salze durch Silbernitrat gefällt, erscheint in kleinen, rhomboëderähnlichen Formen, vierstrahligen Krystallsternen, vorherrschend aber in spitzen Rauten (Fig. 65), welche letzteren nach ihrer Längsaxe und rechtwinklig zu derselben auslöschen. Beim Erhitzen verhält es sich wie das weinsaure Salz (s. u.).

δ. Das Bleiuvat, aus neutralen Lösungen gefällt, bildet kleine, gypsähnliche Lamellen mit einem ebenen spitzen Winkel

Fig. 65.



Silberuvat.

von ca. 68° am Ende und mit schiefliegenden Auslöschungsrichtungen, deren eine die Längskante der Krystalle unter beiläufig 21° schneidet.

m. Weinsäure.

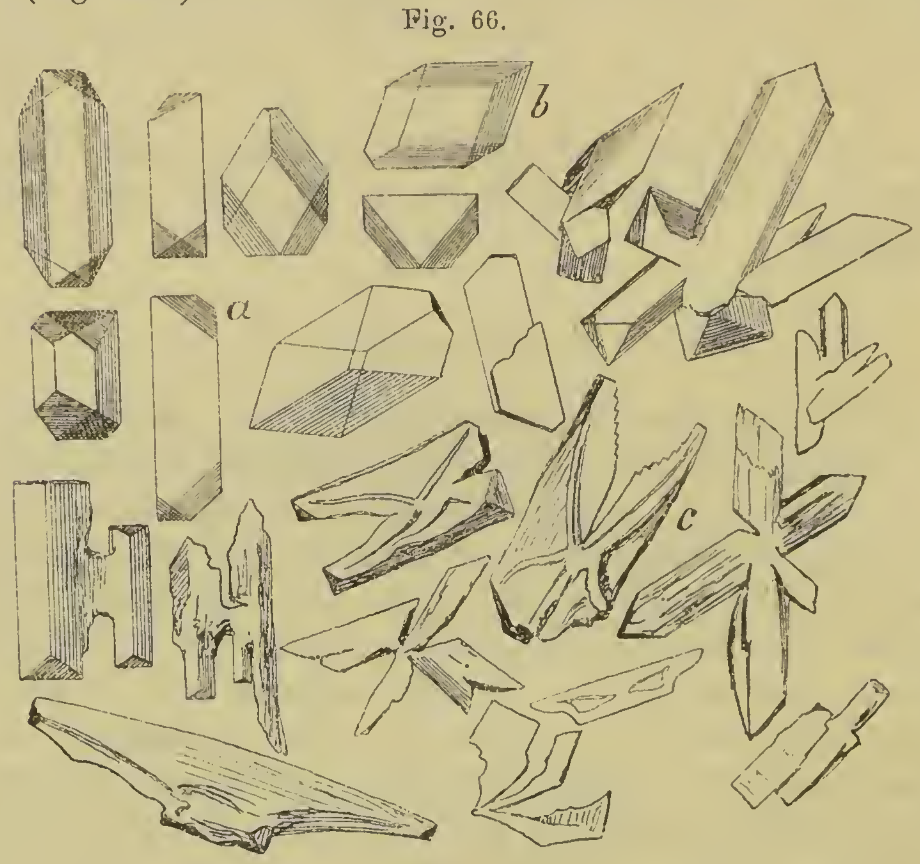
α. Für die freie Weinsäure und für die Lösungen saurer und neutraler weinsaurer Salze besitzt man in der Bildung des stets krystallisirten schwerlöslichen sauren Kaliumtartrats eine vorzügliche mikroskopische Reaction. In einer wässerigen Lösung der Weinsäure bringen Kalisalze — am besten Kaliumacetat — bei Abwesenheit von Mineralsäuren den Krystallniederschlag des Kaliumbitartrats entweder sogleich oder in sehr verdünnten Lösungen beim Verdunsten derselben hervor. Da die Formen des Niederschlages schon oben (§. 19 b und Fig. 37) besprochen wurden, sollen hier nur noch einige Bemerkungen über die Reaction selbst angegeben werden. Wenn man in einer Lösung nur sehr wenig Weinsäure vermuthen kann, vertheilt man dieselbe in zwei Partien auf Uhrgläser, fügt zu der einen so lange Kaliumcarbonat in kleinen Körnchen hinzu, als ein Aufbrausen entsteht, vereinigt dann die beiden Flüssigkeiten und lässt sie verdunsten.

Neutrale weinsaure Salze müssen, um das Salz zu liefern, mit etwas Essigsäure angesäuert werden; unlösliche Tartrate werden mit Kaliumcarbonat gekocht, die Lösung filtrirt, eingedampft und mit Essigsäure und Kaliumacetat versetzt.

β. Calciumtartrat, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$. Versetzt man neutrale Lösungen weinsaurer Salze mit Chlorcalciumlösung, so bildet sich ein Krystallniederschlag von Calciumtartrat. Die

Gegenwart von Ammonsalzen ist der Fällung hinderlich, der Niederschlag löst sich in Essigsäure. Die Krystalle des Salzes gehören dem rhombischen System an und sind vorherrschend nach einem Prisma entwickelt, dessen spitzer Kantenwinkel 80° 24′ misst. Die Enden der Krystalle sind gewöhnlich durch ein Doma abgeschlossen, dessen Flächen jedoch meist sehr ungleichmässig entwickelt erscheinen, so dass die Krystalle einen monoklinen Habitus zeigen (Fig. 66 a), manchmal auch wie Rhomboëder aussehen (Fig. 66 b).

Fig. 66.



Calciumtartrat.

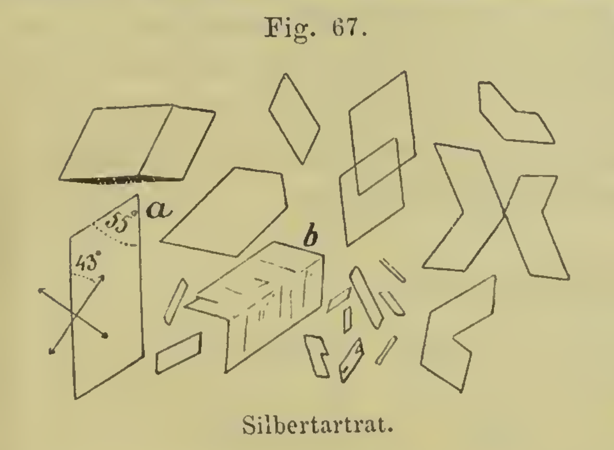
Normal entwickelte Krystalle dieser Art kommen nur aus verdünnten Lösungen zu Stande. Gewöhnlich erscheinen sie in Zerrformen wie in Fig. 66 c, welche mit den Skeletten des Ammoniummagnesiumphosphates bisweilen grosse Aehnlichkeit besitzen.

Durch Zusatz von Gypslösung kann der Niederschlag nicht erhalten werden — was die Weinsäure von der Traubensäure unterscheidet.

γ. Silbertartrat, $C_4H_4O_6Ag_2$. Der Niederschlag, welchen Silbernitrat in verdünnten neutralen Lösungen weinsaurer Salze hervorbringt, ist stets krystallisirt, und wenn auch seine Formen

weniger auffallend sind als jene des Calciumsalzes und namentlich keinen durchgreifenden Unterschied gegenüber dem traubensauren Silber zeigen, so ist es für eine Controlreaction doch deshalb geeignet, weil der Niederschlag auch in sehr verdünnten Lösungen zu Stande kommt. Die Krystalle erscheinen vorherrschend als rhomboidale Täfelchen mit einem spitzen ebenen Winkel von ca. 55° (Fig. 67 a) und einer Auslöschungsschiefe von ca. 43° gegen die Längskante der Lamellen. Nicht selten kommen Zwillingsbildungen vor, welche an die bekannten Formen des Gypses erinnern (Fig. 67 b). — Beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden wird der Niederschlag durch Abscheidung von Silber schwarz.

Fig. 67.



Silbertartrat.

§. 22. Kupfer.

Minimale Mengen von Kupfer sind vor dem Löthrohre, indem man die geglühte Probe mit Salzsäure befeuchtet und hierauf der nichtleuchtenden Flamme aussetzt, durch die blaue Flammenfärbung, welche das flüchtige Kupferchlorür bedingt, so deutlich zu erkennen, dass eine specielle mikroskopische Reaction auf Kupfer entbehrlich erscheint. Die nachstehend beschriebenen Kupfersalze werden nur deshalb aufgeführt, weil sie bei der mikroskopischen Untersuchung von Mineralkörpern neben anderen zur Erscheinung kommen können.

a. Kupfernitrat.

Bei der Behandlung von Sulfiden, Arseniden und den meisten Oxydsalzen des Kupfers mit Salpetersäure (specif. Gewicht 1,3) erhält man das Metall als Nitrat in Lösung. Beim Verdunsten eines Tropfens der verdünnten Lösung scheidet sich das Kupfernitrat in sehr charakteristischen flachen Sphäroiden von blassmeergrüner Farbe ab (Fig. 68, a. f. S.), welche aus sehr feinen, nur bei starker Vergrösserung wahrnehmbaren Fasern in radialer

Anordnung zusammengesetzt sind. Da die Fasern parallel und rechtwinklig zu ihrer Längsrichtung auslöschen, erscheinen die Sphäroide zwischen gekreuzten Nicols hell mit einem dunklen Kreuz, welches beim Drehen des Objecttisches unverändert seine Stellung behält, ganz ähnlich wie bei den gleichen Aggregatformen des Thorium- und des hexagonalen Ceriumsulfates.

Fig. 68.



Kupfernitrat.

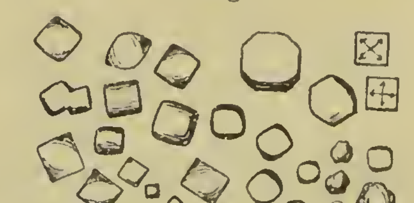
b. **Kupferoxalat.**

Oxalsäure bringt in sehr verdünnten, selbst sauren Kupferlösungen schnell einen bläulichweissen Niederschlag hervor, welcher, auf dem Objectglase gefällt, aus sehr kleinen durchsichtigen Kügelchen und elliptischen Körperchen (Fig. 69) besteht, die lebhaft polarisiren, aber nach ihrem Verhalten im polarisirten Lichte meistens schon Aggregate sind; denn während einzelne

Fig. 69.

Kupferoxalat, kalt gefällt.

Fig. 70.



Kupferoxalat, heiss gefällt.

Theile derselben zwischen gekreuzten Nicols auslöschen, sind andere hell. Die meisten der elliptischen Gebilde sind jedoch optische Individuen und löschen parallel und senkrecht zur Längsaxe der Ellipse aus. Der Durchmesser derselben übersteigt, wenn das Salz aus reinen Kupferlösungen dargestellt wurde, selten 0,003 mm; aus zinkhaltigen Lösungen (z. B. von Messing) gefällt, erreichen sie 0,01 mm Durchmesser.

Wenn man die trocken gewordenen Krystalle behaucht und dann über die Mündung eines Kolbens bringt, in welchem sich Schwefelwasserstoff entwickelt, so setzen sie sich in Kupfersulfid um und werden schwarz, vollkommen undurchsichtig.

Deutlicher ausgebildete Mikrokrystalle von Kupferoxalat erhält man, wenn man die Fällung in der Siedhitze vornimmt. Man legt zu diesem Zwecke das Objectglas mit einem Tropfen der reichlich verdünnten Kupferlösung auf eine Blechtafel, erhitzt dieselbe von unten durch eine kleine Gasflamme bis der Tropfen

zu rauchen beginnt und fügt dann etwas Oxalsäure zu. In dem Niederschlage, der in der Regel ziemlich fest an dem Objectglase haftet und sich deshalb leicht auswaschen lässt, treten neben den kugeligen Formen zahlreiche kleine würfelähnliche Krystalle auf, welche wahrscheinlich die rhombische Combination $\infty P . 0P$ mit einem Prisma von nahezu 90° Kantenwinkel repräsentiren (Fig. 70). Denn man kann beobachten, dass einige Krystalle zwischen gekreuzten Nicols nach den Diagonalen, andere parallel den Seiten der scheinbaren Würfelfläche auslöschen. Diese Krystalle stehen durch Uebergangsformen mit abgerundeten Kanten im Zusammenhange mit den kugeligen Gebilden; letztere lassen übrigens nicht selten Aggregatpolarisation erkennen.

§. 23. Lithium.

a. Lithiumcarbonat.

Die spectralanalytische Untersuchung genügt zwar fast immer, um Spuren von Lithium noch nachzuweisen. Dessen ungeachtet

Fig. 71.



Lithiumcarbonat und Kaliumsulfat.

kann es Fälle geben, in welchen eine mikroskopische Reaction erwünscht wäre, namentlich wenn es sich darum handelt, Anhaltspunkte über die relativen Mengen von Lithium zu gewinnen. Behrens hat zu diesem Zweck die Bildung des Lithiumcarbonats empfohlen, welches erst in 100 Theilen Wasser löslich ist und aus allen Lithionsalzen durch Zusatz von Natrium- oder besser

Kaliumcarbonat abgeschieden werden kann. Zum Gelingen der Reaction ist es nöthig, dass die Lösung des Lithionsalzes neutral und nicht allzu sehr verdünnt sei. Auch die Gegenwart anderer durch Alkalicarbonate fällbarer Metalle wirkt störend. In sehr reichhaltigen Lösungen wird das Lithiumcarbonat sogleich gefällt; andernfalls erscheint es erst beim Verdunsten der Lösungen und zwar in der Regel in kleinen, der Anlage nach vierstrahligen Sternen und mehrfach zusammengesetzten Krystallrosetten (Fig. 71 a, a. v. S.), seltener in Lamellen von rectangulären oder rhombischen Umrissen (Fig. 71 b). Es ist durch lebhafte Polarisation ausgezeichnet; die Rosetten zeigen Aggregatpolarisation, die einfachen Krystalle löschen nach den Symmetrielinien aus. Wenn man, wie es

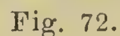


Fig. 72.



Lithiumsulfat.

meistens der Fall ist, das Lithium als Sulfat in Lösung hatte, können bei weiterem Verdunsten auch die tafelförmigen klaren Krystalle des Kaliumsulfates (Fig. 71 c und Fig. 40) und die langgestreckten Prismen und Krystallbüschel des Natriumsulfates auftreten, welche letzteren, kaum trocken geworden, schon zu verwittern beginnen (Fig. 84). Bei einem Ueberschuss des Fällungsmittels können auch die prismatischen Krystalle, feinfaserigen Garben und fichtenzweigähnlichen Dendriten des Natriumcarbonates (Fig. 86) bei unzulänglichem Fällungsmittel das Lithiumsulfat selbst auskrystallisiren. Dieses erscheint gewöhnlich in unregelmässigen Krystallgarben, welche aus flachen, nach der Längsaxe auslöschenden, ziemlich lebhaft polarisirenden Prismen zusammengesetzt sind (Fig. 72).

Von allen diesen Salzen ist das Lithiumcarbonat in seinen herrschenden Formen ziemlich sicher zu unterscheiden.

b. Lithiumphosphat.

Neutrale Lösungen von Lithionsalzen geben beim Erhitzen mit Natriumphosphat einen krystallisirten Niederschlag des in Wasser schwer löslichen [1]) Salzes $Li_3PO_4 + H_2O$, welcher in seinen Formen sehr constant und charakteristisch ist. Es sind vorherrschend kleine, an den Enden abgerundete, seltener gegabelte Prismen oder flache Krystallspindeln, welche parallel und rechtwinklig zur Längsaxe auslöschen. Gewöhnlich bilden sie kreuzförmige Durchwachsungszwillinge, welche durch weitere Aggregation zu mehrstrahligen Sternen und garbenförmigen Aggregaten werden. (Fig. 73).

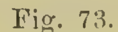


Fig. 73.



Lithiumphosphat.

Die Fällung lässt sich ebenso gut auf dem Objectglase durch Erwärmen desselben als im Probirkölbchen vornehmen; auf dem Objectglase pflegen die Krystalle sogar grösser auszufallen. Doch hat man in den meisten Fällen eine starke Vergrösserung (500 : 1) anzuwenden, um die Formen deutlich zu unterscheiden. Die besten Krystalle geben Lösungen, welche in 100 ccm 1 bis 2 g krystallisirtes Lithiumsulfat enthalten.

---

[1]) Ein Theil Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2540 Theilen reinen, 3000 Theilen ammoniakhaltigen Wassers; leichter bei Gegenwart von Ammoniaksalzen.

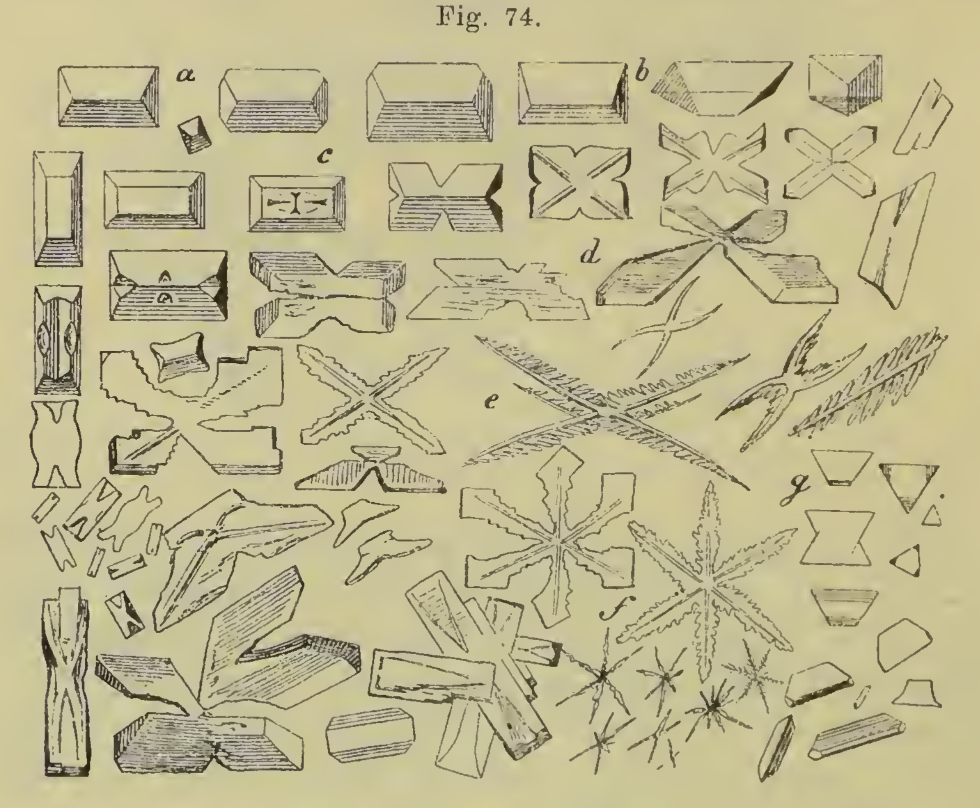
§. 24. Magnesium.

Die sicherste und bequemste mikroskopische Reaction für Magnesium beruht auf der Bildung des krystallisirten Magnesium-Ammoniumphosphates. Bei der Untersuchung von Silicaten kann bisweilen die Entstehung krystallisirter Magnesiumsulfate Anhaltspunkte gewähren. Das krystallisirte Magnesiumpyroantimoniat ist zwar in seinen Formen sehr constant und charakteristisch; die Reaction, welche auf seiner Darstellung beruht, kann jedoch nur bei reinen neutralen Magnesiumsalzen zur Anwendung kommen.

a. Magnesium-Ammoniumphosphat.

In neutralen salmiakhaltigen oder schwach ammoniakalischen Lösungen von Magnesiasalzen fällt Natriumphosphat[1]) einen Krystall-

Fig. 74.



Magnesium-Ammoniumphosphat.

niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat, dessen Formen um so vollkommener ausgebildet sind, je weniger ammoniakalisch

[1]) Behrens (l. c.) empfiehlt als bestes Fällungsmittel das phosphorsaure Ammonium-Natrium (Phosphorsalz).

und je mehr verdünnt die Lösungen sind. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und erscheinen bei regelmässiger Entwickelung als dachförmige oder sargdeckelähnliche, aus zwei domatischen Flächenpaaren und der Endfläche gebildete Combinationen (Fig. 74 a), welche nicht selten an den vier Seiten sowie auf der oberen Fläche symmetrische Einkerbungen zeigen (Fig. 74 c) und durch monströse Fortbildung in sehr charakteristische, schmetterlingsförmige und beiderseits gegabelte Krystallskelette übergehen (Fig. 74 d). Ammoniakalische Lösungen, welche mehr als 0,5 Proc. Magnesium enthalten, geben nur solche Skelettformen; in noch stärkeren Lösungen entstehen sechsstrahlige, gefiederte Sterne und endlich büschelförmige Aggregate (Fig. 74 f). Unter den regelmässig entwickelten Krystallen finden sich bisweilen auch trapezförmige und dreieckige Täfelchen (Fig. 74 g); diese stellen die Combination $\infty\breve{P}\infty \cdot \pm 0P \cdot - \bar{P}\infty$ dar[1]).

Das analoge Arseniat ist ebenso zu erhalten wie das Phosphat, und stimmt in den Formen mit demselben vollständig überein. Ueber die Unterscheidung der beiden Salze siehe unter Phosphor.

b. Magnesiumsulfat.

Wenn man zersetzbare Magnesiumverbindungen, z. B Serpentin, Biotit, Meerschaum u. dergl. mit concentrirter Schwefelsäure abraucht, ohne letztere ganz zu verjagen, den noch feuchten Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auszieht und die Lösung auf dem Objectglase im Exsiccator verdunstet, bilden sich zuletzt kleine, sechsseitige Tafeln von gleichen Basiswinkeln (Fig. 75 a, a. f. S.), welche, wenn sie einzeln ausgebildet sind und flach auf dem Objectglase liegen, zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleiben, in anderer Stellung jedoch lebhaft polarisiren. An den Rändern grösserer Krystalle lassen sich in der Regel die alternirenden Flächen eines Rhomboëders beobachten. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich und lösen sich wenige Minuten, nachdem sie aus dem Exsiccator genommen sind, wieder auf. Auf Zusatz von Wasser, Ammoniak und Natriumphosphat liefern sie die bekannten Formen des Magnesiumdoppelsalzes.

Die Reaction ist, obwohl sie des Verdunstens wegen einige Zeit in Anspruch nimmt, nicht unbequem und als controlirender

---

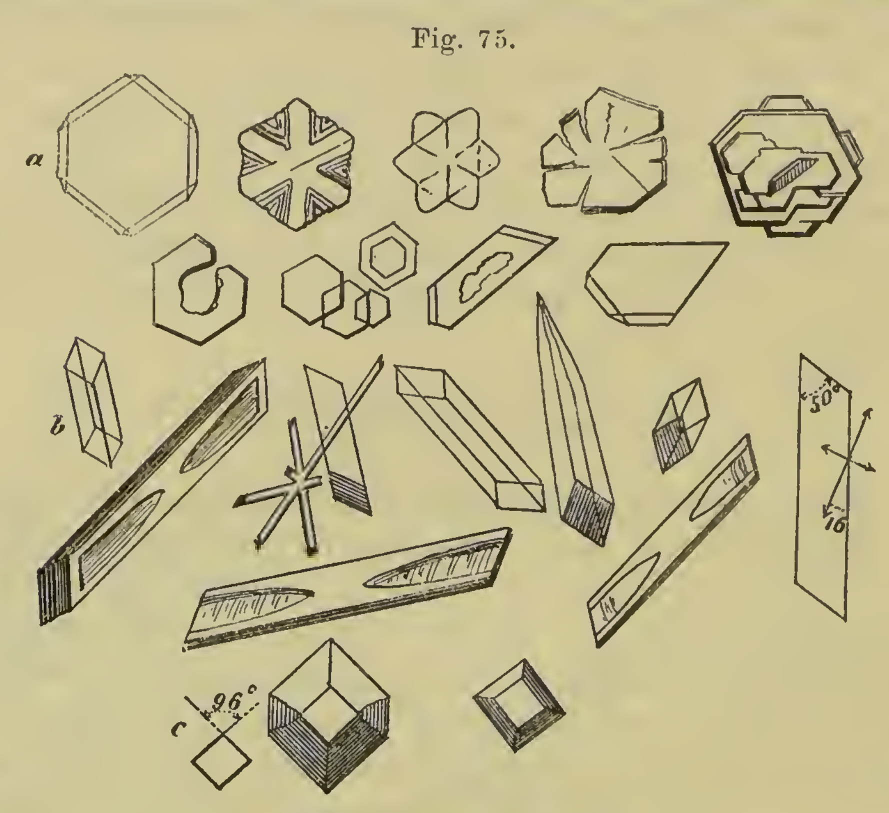
[1]) Ausführlicheres über die Formen des Salzes siehe Autor, Zeitschr. f. Krystallogr. 4, 43.

Versuch, während man einen Tropfen der Lösung nach a. prüft, leicht auszuführen. Die Zerfliesslichkeit der Krystalle schliesst Verwechselungen mit anderen Verbindungen von ähnlichen Formen aus.

Die Krystalle gehören nicht der hexagonalen Modification des Magnesiumsulfates mit 7 Mol. Wasser, sondern dem zuerst von Schiff[1]) untersuchten sauren Salze, $MgH_2(SO_4)_2$, an. Nach Schiff's Angabe krystallisirt letzteres in verschobenen sechsseitigen Blättchen.

Wenn man zersetzbare Magnesiumverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Kochen derselben erhitzt und, ohne

Fig. 75.



Saure Magnesiumsulfate.

weiter abzurauchen, einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglase im Exsiccator erkalten lässt, findet man nach einigen Minuten in der Flüssigkeit eine grosse Anzahl von prismatischen glänzenden Krystallen mit schiefliegenden Endflächen (Fig. 75 b), welche dem übersauren Salze $H_6Mg(SO_4)_4$ angehören [2]). Der spitze ebene Winkel der Prismenflächen am Ende der Krystalle beträgt etwa 50°; eine Auslöschungsrichtung auf dieser Fläche schneidet die Prismenkante unter ca. 16°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 106, 115.

[2]) Schultz, Jahresber. 1868, S. 153.

Auch diese Krystalle besitzen viel Charakteristisches und lassen sich für den Nachweis des Magnesiums verwerthen. Sie sind ebenfalls zerfliesslich, jedoch nicht in dem Grade wie das saure Salz.

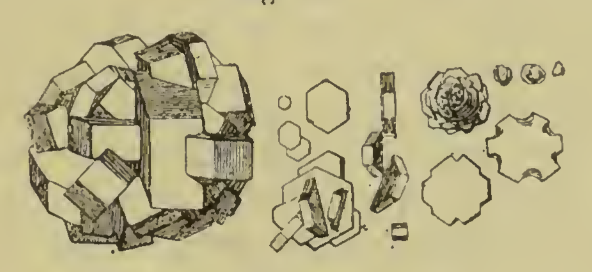
Es scheint übrigens noch ein anderes, zwischen den beiden ersten stehendes saures Magnesiumsulfat zu geben. Wenn man entwässertes Bittersalz bis zur Sättigung in kochender concentrirter Schwefelsäure auflöst, einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglase im Exsiccator erkalten lässt und denselben dann unter das Mikroskop bringt, so zeigen sich zuerst die Prismen des übersauren Salzes (Fig. 75 b); nach einiger Zeit bilden sich kleine aber gut entwickelte Krystalle von rhombischem Habitus aus, welche sich als die Combination $P . 0P . m\breve{P}\infty$ deuten lassen (Fig. 75 c); der stumpfe Basiswinkel der Krystalle misst beiläufig 96^0, die Auslöschungsrichtungen liegen den Symmetrieebenen entsprechend; daneben einfachere Täfelchen von rhombischen Umrissen mit diagonalen Auslöschungen. Auch diese Krystalle lösen sich allmälig wieder auf, dabei kommen aber schliesslich einzelne sechsseitige Tafeln des zuerst beschriebenen Salzes zur Erscheinung, welche aber ebenfalls in dem Maasse, als der Tropfen Wasser aus der Luft anzieht, wieder zerfliessen.

Die Krystallisationen des gewöhnlichen rhombischen Magnesiumsulfates mit $7 H_2O$ sind meistens verworren strahlige und blätterige Massen, für die mikroskopische Diagnostik wenig geeignet.

c. Magnesiumpyroantimoniat [1]).

Aus neutralen Lösungen von Magnesiumsalzen fällt auf Zusatz von Kaliumpyroantimoniat zuerst ein weisser, flockiger Nieder-

Fig. 76.



Magnesiumpyroantimoniat.

schlag aus; nach einiger Zeit findet man an den Gefässwänden mikroskopische, farblose, lebhaft glänzende Krystalle der hexa-

[1]) Autor, Zeitschr. f. Kryst. 4, 52.

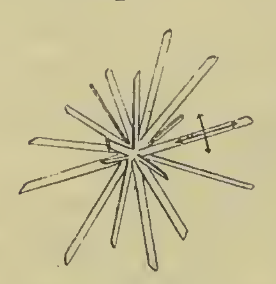
gonalen Combination $\infty P.0P$, oft zu rosettenförmigen und kugeligen Aggregaten gruppirt (Fig. 76, a. v. S.). Sie gehören der Verbindung $MgH_2Sb_2O_7 + 9H_2O$ an.

§. 25. Mangan.

Der Nachweis des Mangans als mangansaures Kalium durch Schmelzen manganhaltiger Verbindungen mit einem Gemenge von Soda und Salpeter in der Platinschlinge oder auf dem Platinblech übertrifft alle bisher angegebenen mikrochemischen Reactionen auf Mangan an Schärfe und Empfindlichkeit.

Behandelt man manganreiche Verbindungen nach der Methode von Bořicky (s. Einleitung) mit Kieselfluorwasserstoffsäure, so bildet sich Kieselfluormangan, mit Kieselfluoreisen und Kieselfluormagnesium isomorph und deshalb bei Gegenwart dieser Metalle nicht sicher nachzuweisen. Die Krystalle des reinen Kieselfluormangans sind von jenen des Eisensalzes nur dadurch zu unterscheiden, dass sie in einer Schwefelammoniumatmosphäre sich nicht schwärzen. Bei Gegenwart von Eisen bleibt der Nachweis von Mangan auf diesem Wege ausgeschlossen. Von dem analog zusammengesetzten Magnesiumsalze unterscheidet sich das Mangansalz dadurch, dass es im Dampfe von Chlorwasserstoffsäure gelb wird. Diese Eigenschaft kommt auch dem Eisensalze zu.

Fig. 77.



Manganoxalat.

Manganoxydulsalzlösungen, welche nicht zu sehr sauer und verdünnt sind, geben auf dem Objectglase mit Oxalsäure versetzt, nach längerem Stehen und im Verlaufe des Verdunstens grosse, aus farblosen, dünnen Prismen zusammengesetzte Krystallsterne (Fig. 77), welche dem Manganoxalat $MnC_2O_4 + 3H_2O$ angehören. Die Prismen sind an den Enden ähnlich wie die Gypskrystalle abgeschrägt; der spitze ebene Winkel dort beträgt ungefähr 60°. Eine Auslöschungsrichtung liegt parallel und rechtwinklig zur Prismenaxe. Die Krystalle zerfallen, wenn man sie getrocknet auf dem Objectglase in Balsam oder Firniss einbettet, bald in eine granulöse Masse.

§. 26. Molybdän.

Ein mikroskopischer Nachweis des Molybdäns gründet sich auf die Bildung des schwerlöslichen phosphormolybdänsauren Kaliums, welches stets in abgerundeten Oktaëdern, Hexaëdern und Rhombendodekaëdern (Fig. 78), oft auch in Sphäroiden auftritt. Man schmilzt zu dem Zwecke ein Körnchen der Molybdänverbindung mit dem zehnfachen Volumen eines Gemenges aus gleichen Theilen Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat (Schwefelmolybdän bloss mit Kaliumnitrat), löst das Schmelzproduct in einem Tropfen Wasser auf dem Objectglase, säuert mit Salpetersäure an und fügt eine minimale Quantität Natriumphosphat hinzu. War nur wenig der Molybdänverbindung angewendet, so ist es am besten, die Flüssigkeit nach Zusatz des Natriumphosphates auf dem Objectglase ganz verdunsten zu lassen und hierauf wieder mit einem Tropfen Wasser zu befeuchten. Die schwerlöslichen Krystalle des phosphormolybdänsauren Kaliums bleiben dann zurück. — Man hat sich dabei vor einem Ueberschuss von Natriumphosphat zu hüten, weil das phosphormolybdänsaure Kalium in Phosphaten etwas löslich ist.

Fig. 78.

Kaliumphosphomolybdat.

Die Schmelzung mit Salpeter wird am zweckmässigsten in einem nicht zu dünnwandigen Glaskölbchen vorgenommen.

Das Salz ist isomorph mit der analogen Ammoniumverbindung und stimmt in Form und Farbe mit derselben vollständig überein.

Von dem in den Formen vollständig übereinstimmenden analogen farblosen Phosphowolframiat, welches sich unter ähnlichen Verhältnissen bildet, unterscheidet es sich durch seine blassgelbe Farbe.

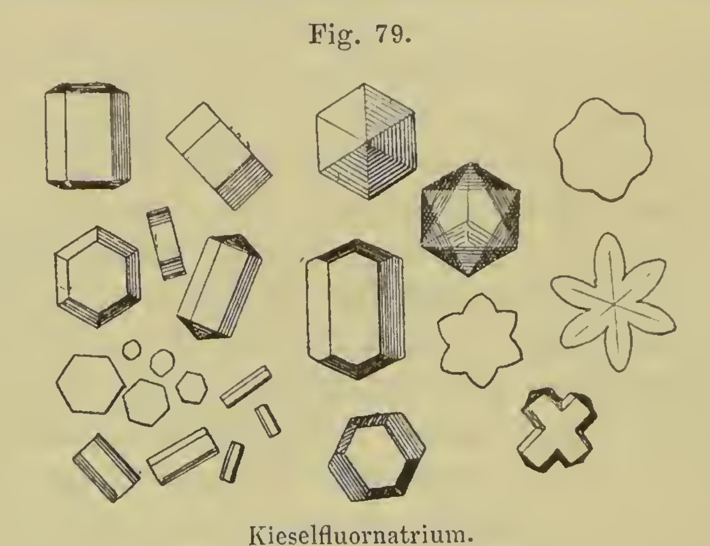
Die Molybdate des Baryums und Calciums, welche durch Zusatz von Baryumnitrat oder Calciumnitrat zu der (schwefelsäurefreien) Lösung von molybdänsaurem Kalium, namentlich gut bei heisser Fällung, dargestellt werden können, unterscheiden sich in den Formen nicht von den auf gleiche Weise dargestellten Wolframiaten (s. u. Wolfram).

§. 27. Natrium.

a. Kieselfluornatrium.

Das Kieselfluornatrium bildet sich bei Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf Natronsalze oder von Fluorwasserstoffsäure auf Natronsilicate, ist in Wasser schwer löslich und gewährt, da es stets in Krystallen erscheint, eine der empfindlichsten mikroskopischen Reactionen für die Gegenwart von Natrium. Es krystallisirt hexagonal; die herrschende Form ist das sechsseitige Prisma mit der Pyramide erster oder zweiter Ordnung; bisweilen kommen auch tafelförmige Krystalle mit der Basis vor (Fig. 79).

Fig. 79.



Kieselfluornatrium.

In stärkeren Lösungen bilden sich zugleich oft sechsstrahlige Sterne und Rosetten als Skelettformen. Isomorph sind: Borfluornatrium und Titanfluornatrium (s. d.).

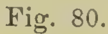
b. Natriumplatinchlorid.

Das Natriumplatinchlorid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und erscheint deshalb erst beim Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten neutralen Natronsalzlösungen in seinen charakteristischen Krystallen. Dieselben gehören dem triklinen System an und bilden durchsichtige, flache Prismen oder gestreckte Tafeln von sechsseitigen oder rhomboidalen Umrissen und gelber Farbe (Fig. 80 a). Eine Auslöschungsrichtung schneidet die Verticalaxe — welche in der Regel den längsten Kanten der

Krystalle entspricht — unter ca. 22°. Sehr gewöhnlich ist eine im polarisirten Lichte sich scharf kennzeichnende Zwillingsverwachsung nach der Fläche $\infty \bar{P} \infty$ (Fig. 80 b). Die ebenen Winkel an den einfachen Krystallen betragen (Fig. 80 a):

$$\alpha = 128^0\ 2'$$
$$\beta = 123^0\ 59'$$
$$\gamma = 107^0\ 59'$$

In schwächeren, minder reinen Natronsalzlösungen bilden sich manchmal verästelte Aggregate des Salzes (Fig. 80 c); das Gleiche tritt bei beschleunigter Verdunstung ein.


Fig. 80.



Natriumplatinchlorid.

Die Reaction vermittelst des Platindoppelsalzes zum Nachweise des Natriums steht an Empfindlichkeit der vermittelst Kieselfluornatrium nach; sie kommt aber als Controle und besonders gelegentlich des Nachweises von Kalium zu einiger Geltung.

c. Natriumpyroantimoniat [1]).

Alle Natronsalze geben in neutraler, ziemlich stark verdünnter Lösung (bei Abwesenheit von Magnesia und anderen alkalischen Erden) mit pyroantimonsaurem Kalium einen Niederschlag von Natriumpyroantimoniat, welcher bei langsamer Entstehung farblose, oktaëderähnliche tetragonale Pyramiden, vierseitige Prismen und andere abgeleitete tetragonale Formen zeigt, Fig. 81 a, b (a. f. S.). Stärkere Lösungen geben spindelförmige Zerrgestalten und doppelgabelförmige Bildungen, auch radial gruppirte, kugelförmige Aggregate von pyramidalen und säulenförmigen

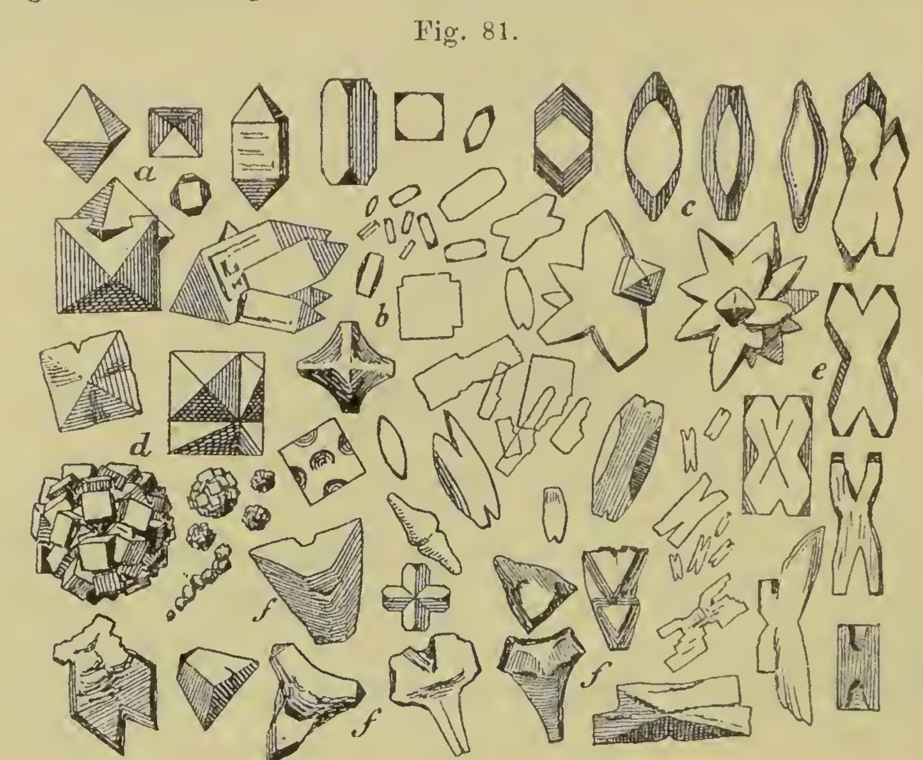
[1]) Vgl. Autor, Ztschr. f. Krystallogr. 4, 49.

Krystallen, welche Verwechselungen zulassen (Fig. 81 c, d, e); deshalb empfiehlt sich die Anwendung sehr verdünnter Lösungen, welche erst in 40 bis 60 Minuten einen Niederschlag entstehen lassen. Die Kaliumantimoniatlösung kann gesättigt angewendet werden.

Bei stärkeren Lösungen ist überdies die Entstehung weisser, flockiger Niederschläge neben den Krystallen nicht zu vermeiden, welche der Beobachtung hinderlich sind.

Die in Fig. 81 f abgebildeten Formen erscheinen oft, wenn man Antimonverbindungen mit Salpeter schmilzt und die wässerige Lösung des Schmelzproductes durch Chlornatrium fällt. (Vgl. §. 3.)

Fig. 81.



Natriumpyroantimoniat.

Die oktaëderähnlichen Formen des Salzes unterscheiden sich von wahren Oktaëdern durch ihr Verhalten im polarisirten Lichte.

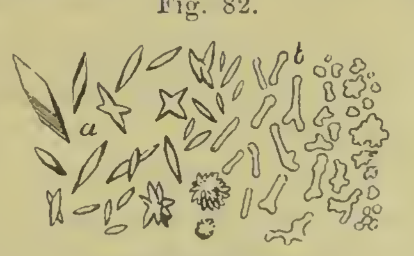
Bei Gegenwart von Magnesia fällt diese vor dem Natronsalze als Pyroantimoniat aus und zwar stets in tafelförmigen und prismatischen Formen $\infty P . 0P$ des hexagonalen Systems; aus stärkeren Lösungen bilden sich kugelige Aggregate (Fig. 76, §. 24).

Die Formen des zuletzt auskrystallisirenden Kaliumantimoniats sind undeutlich.

d. Natriumceriumsulfat.

Dieses in Wasser schwer lösliche Doppelsalz wurde von Behrens[1]) für den Nachweis von Natrium empfohlen. Man operirt am besten in der Art, dass man einen Tropfen der zu prüfenden Lösung, welche das Natrium als Sulfat enthält, neben einen Tropfen der gesättigten Lösung von Ceriosulfat setzt und beide durch einen feinen Faden in Verbindung bringt. Das gewöhnlich zuerst an den Rändern erscheinende Doppelsalz tritt in vielen sehr kleinen Krystallspindeln auf; grössere Exemplare erinnern in der Form an spitze Rhomboëder (Fig. 82 a). Bei weiterem Verdunsten und geringen Mengen Natrium treten die Krystallbüschel von Ceriosulfat (s. u. Cerium) auf, bei Gegenwart von Kalium auch die kugeligen Aggregate des Kaliumdoppelsalzes (s. u. Cerium). Die Reaction kommt in stark sauren Lösungen nur schlecht oder gar nicht zu Stande; es ist deshalb nöthig, überschüssige Säure vorher durch Verdampfen zu entfernen.

Fig. 82.



Natriumceriumsulfat.

Ist das Natrium als Chlorid vorhanden, so bilden sich wohl auch spindelförmige Krystalle des Doppelsalzes; der grösste Theil desselben setzt sich jedoch in doppeltkeulenförmigen und kugeligen Aggregatformen ab (Fig. 82 b).

e. Essigsaures Uranylnatrium.

A. Streng[2]) empfiehlt, das Natrium als essigsaures Uranylnatrium nachzuweisen, da dieses Salz nur 6,6 Proc. Na_2O enthält und demnach für die Gegenwart auch sehr geringer Natronmengen ein empfindliches Reagens bildet. Man bringt die zu untersuchende Probe in salzsaure Lösung und versetzt einen Tropfen derselben mit einem einer concentrirten Lösung von essigsaurem Uran. Ist Natron zugegen, so bilden sich bald die charakteristischen tetraëdrischen Formen des Uransalzes (Fig. 113). Bei geringen Mengen von Natron erscheinen sie erst beim Eindunsten der Lö-

---

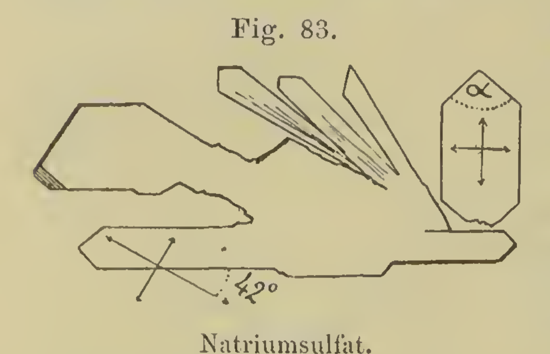
[1]) A. a. O. S. 50.
[2]) XXII. Ber. d. Oberhess. Ges. für Natur- u. Heilkunde. 1883, S. 233.

sung zugleich mit den rhombischen Krystallen des Uranacetates, welches sich von dem Natronsalz durch Form und Polarisation leicht unterscheiden lässt (Fig. 114).

f. Natriumsulfat.

Das Natriumsulfat krystallisirt aus seinen Lösungen auf dem Objectglase in Formen, wie die in Fig. 83) dargestellten (Winkel $\alpha = 107^0$, bei Krystallen mit schiefer Auslöschung etwa 90^0), meist aber in Krystallbüscheln. Die Form, in welcher das Salz gewöhnlich auftritt, bietet nichts Charakteristisches; sehr leicht aber erkennt man es daran, dass die Krystalle, kaum trocken geworden, sofort verwittern, wobei sie sich anfangs, ohne die äusseren Umrisse zu verlieren, in ein Haufwerk äusserst feiner dendritischer Massen umwandeln.

Fig. 83.

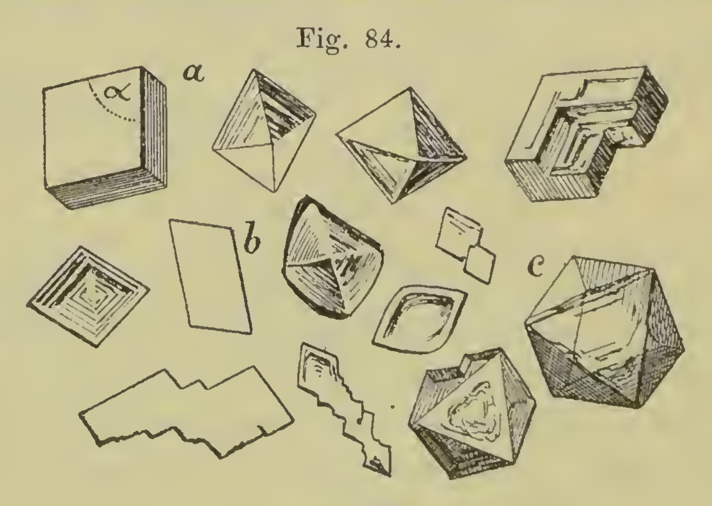


Natriumsulfat.

g. Natriumnitrat.

Bei manchen Reactionen kann Natriumnitrat nebenbei vorhanden sein oder sich bilden, und es ist deshalb angenehm, seine

Fig. 84.



Natriumnitrat.

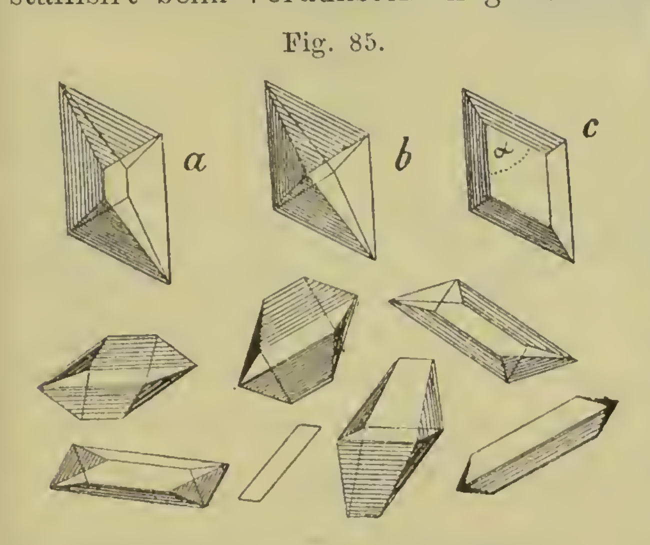
Formen zu kennen. Es krystallisirt rhomboëdrisch-hexagonal und tritt stets in seinem Grundrhomboëder auf, welches in den Axenverhältnissen jenem des Calciumcarbonats sehr nahe steht. Der ebene spitze Flächenwinkel α (Fig. 84 a) misst $77^0\ 14'$. Sehr oft

sind die Krystalle nach einem Flächenpaare ausgedehnt und erscheinen dann als rhombische oder rhomboidale Tafeln (Fig. 84 b); nicht selten sind die Flächen treppen- und trichterförmig vertieft. An einzelnen Krystallen zeigt sich auch die Combination R . 0 R (Fig. 84 c). Solche liegen gewöhnlich auf der Basis. Sie löschen dann zwischen gekreuzten Nicols nicht aus und zeigen mit dem Calderon'schen Ocular das Interferenzbild der optisch einaxigen Substanzen.

h. Natriumcarbonat.

Aus einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat krystallisirt beim Verdunsten in gewöhnlicher Zimmertemperatur das Salz $Na_2CO_3 + 10 H_2O$ in prismatischen oder pyramidenähnlichen, seltener tafelförmigen Combinationen des monoklinen Systems. Die herrschende Form ist die Combination $\infty P . P$ (110) ($\bar{1}11$) (Fig. 85 a); häufig treten die Flächen der Hemipyramide und des Prismas so im Gleichgewichte ausgebildet auf, dass die Combination wie eine monokline Vollpyramide aussieht (Fig. 85 b). Durch das Hinzutreten des Klinopinakoides $\infty \mathrm{P\!\!\!/} \infty$ (010) können tafelförmige Gestalten sich entwickeln, an welchen, wenn sie auf der Fläche des Klinopinakoides liegen, der spitze Flächenwinkel $\alpha = 58^0 52'$ gemessen werden kann (Fig. 85 c).

Fig. 85.



Natriumcarbonat (Soda).

In sehr reichhaltigen Lösungen kann das Salz beim Verdunsten sich in stängeligen und dendritischen Aggregaten abscheiden, welche für die Diagnostik nichts Charakteristisches bieten.

i. Natriumacetat.

Das bei einigen Reactionen nebenher auskrystallisirende Natriumacetat gehört dem monoklinen System an und bildet, auf dem Objectglase krystallisirt, gewöhnlich dicke Tafeln von rhombischen

Umrissen mit einem ebenen Winkel des Rhombus, der in Folge von Verzerrungen zwischen 96° und 115° schwankt. Doch ist gewöhnlich der monokline Charakter der Formen gut erkennbar.

Fig. 86.



Natriumacetat.

Fig. 86. Wässerige Lösungen von reinem Natriumacetat geben beim Verdunsten auf dem Objectglase nur verworren strahlige Aggregate.

Nickel, s. o. Kobalt, §. 20.

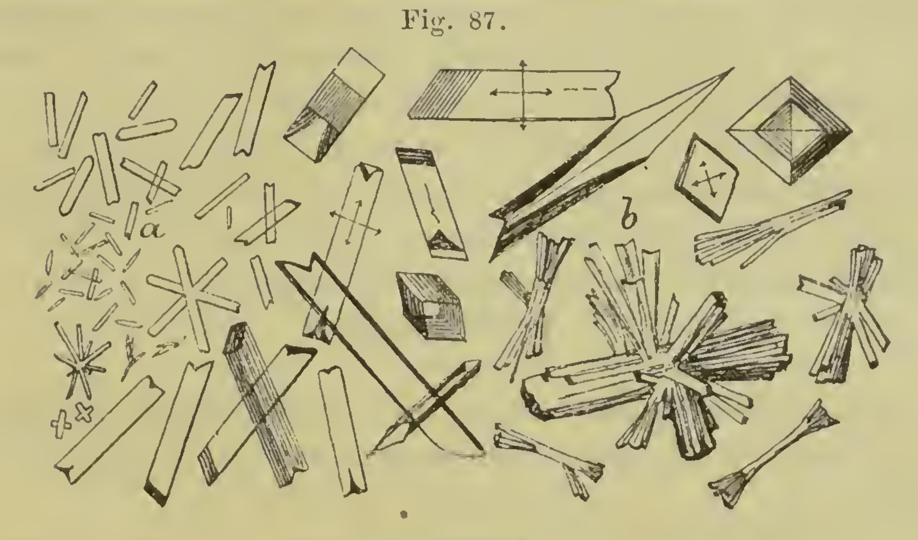
§. 28. **Niob und Tantal.**

Für den mikroskopischen Nachweis der Niob- und Tantalsäure eignen sich die Natronsalze dieser Säuren, welche auf zweierlei Wegen in deutlichen Krystallen zu erhalten sind.

1) Trägt man das feine Pulver der natürlichen Niobate und Tantalate (Columbit, Tantalit, Yttrotantalit) in geschmolzenes, bis zur Rothgluth erwärmtes Natron, so findet unter lebhafter Einwirkung die Zerlegung derselben statt. Das Schmelzen kann unbeschadet des Erfolges statt in silbernem auch in einem eisernen Tiegelchen vorgenommen werden. Behandelt man die erkaltete Schmelze mit wenig Wasser, so bilden sich wasserhaltige Natronsalze der Columbitsäuren, welche in der überschüssigen Natronlauge unlöslich sind und sich als Bodensatz abscheiden, im reinen Zustande farblos oder weiss, gewöhnlich durch die beigemengten Hydroxyde des Eisens und Mangans braun gefärbt. Sie sind stets krystallisirt und erscheinen unter dem Mikroskop als feine, farblose, an den Enden sehr oft mit einem ein-

springenden Winkel versehene Krystallnadeln, welche parallel und rechtwinklig zur Prismenaxe auslöschen (Fig. 87 a und 88 a). Bisweilen finden sich an den Enden schief liegende Flächen, die

Fig. 87.

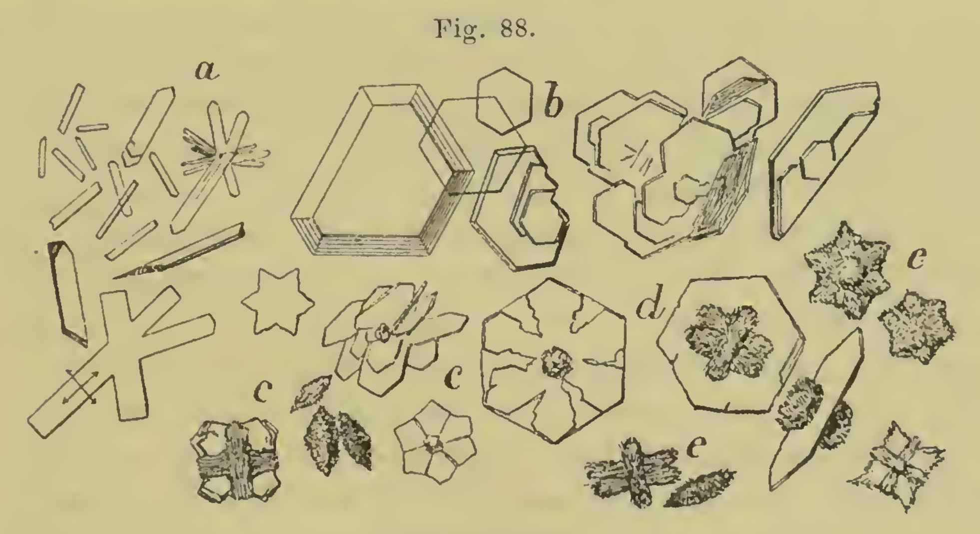


Natriumniobat.

jedoch in ihrer Lage sehr zu wechseln scheinen und auf das System der Krystalle keine Schlüsse gestatten. Ein morphologischer Unterschied tritt bei Anwendung reiner Niob- und Tantalsäure nicht hervor.

Selbst durch Schmelzen sehr geringer Mengen von Tantal- oder Niobsäure mit kohlensaurem Natron in der Platinschlinge

Fig. 88.



Natriumtantalate.

und Auflösen der trüben Perle in einem Tropfen Wasser erhält man dieselben Krystalle, wenngleich nicht immer so deutlich und scharf ausgebildet wie bei der Operation mit grösseren Mengen. Ebenso verhalten sich Tantalit, Columbit, Yttrotantalit.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Krystalle, wenn man sie mit Salzsäure zusammenbringt. Sie werden dabei sofort zersetzt, indem sie sich in die Hydrate der Säuren verwandeln, ohne jedoch zunächst ihre Form und Durchsichtigkeit zu verlieren; im polarisirten Lichte verhalten sie sich aber nun isotrop. In diesem Zustande und bei Gegenwart von Salzsäure nehmen sie durch Gallus- oder Gerbsäure eine gelbe Farbe an, die sich um so mehr dem Ziegelrothen nähert, je mehr Niobsäure vorhanden ist. Für so geringe Mengen, wie man sie unter dem Mikroskop handhaben kann, ist die Färbung jedoch zu schwach, um als unterscheidendes Merkmal für die beiden Säuren zu dienen.

Auch die Bildung der blauen Oxyde durch Zink und Schwefelsäure lässt sich unter dem Mikroskop kaum zur Unterscheidung benutzen.

Die Natronsalze beider Säuren sind auch nach dem Abgiessen der Natronlauge in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich. Man verfährt am besten so, dass man die Natronlauge bis auf Weniges abgiesst und dann siedendes Wasser aufgiesst, bis sich der grösste Theil der Salze gelöst hat. Beim Kochen der Salze mit Wasser zersetzen sie sich allmälig unter Bildung saurer, schlecht krystallisirender Verbindungen.

Aus der Lösung krystallisiren beim Erkalten oder Verdunsten Salze von der Zusammensetzung $4\,Na_2O\,.\,3\,Ta_2O_5 + 25\,H_2O$, und zwar das tantalsaure Salz in ziemlich grossen, dünnen aber scharf ausgebildeten hexagonalen Tafeln, deren Ränder gewöhnlich durch Pyramidenflächen zugeschärft sind (Fig. 88 b); das niobsaure Salz in feinen, prismatischen Krystallen, welche parallel und rechtwinklig zur Prismenaxe auslöschen, im Uebrigen aber den Krystallen der ursprünglichen Salze vollständig gleichen. Gegen Salzsäure, Gallus- oder Gerbsäure, sowie gegen Schwefelsäure und Zink verhalten sich diese Salze ebenso wie die ursprünglichen; doch werden die hexagonalen Tafeln des tantalsauren Natrons mit Salzsäure ziemlich schnell trübe und bräunlichgrau, während das niobsaure Salz lange seine Durchsichtigkeit behält. Die hexagonalen Tafeln nehmen mit Zink und Schwefelsäure ebenso eine blassblaue Farbe an wie die prismatischen Krystalle des Niobates.

2) Schmilzt man Niobsäure oder Tantalsäure oder das feine Pulver von Columbiten (auch Yttrotantalit) in der Platinschlinge mit glasiger Phosphorsäure zusammen, so löst es sich langsam aber

vollständig auf (wenn nicht Kieselsäure zugegen ist, welche ungelöst bleibt). Wenn man das erhaltene Glas pulverisirt und in möglichst wenig Wasser in der Wärme löst, wobei man die Auflösung, welche etwas langsam vor sich geht, durch Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure befördern kann, erhält man eine — abgesehen von geringen Spuren Kieselsäure — klare Lösung. Einige Tropfen derselben, mit einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge versetzt, liefern in kurzer Zeit die prismatischen Krystalle der Natronsalze von Ta_2O_5 und Nb_2O_5, durch ihre Unlöslichkeit in Natronlauge, ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und ihr Verhalten gegen Salzsäure charakterisirt. Von den natürlichen Tantalaten und Niobaten verhalten sich Tantalit, Columbit, Yttrotantalit und Fergusonit ebenso. Bei Tantalit und bei Columbiten, welche eine erhebliche Menge Tantalsäure enthalten, bildet sich, wenn die phosphorsaure Lösung ziemlich verdünnt war, zugleich das hexagonale tantalsaure Natron in seinen charakteristischen dünnen Tafeln, deren Mitte manchmal von eigenthümlich angeordneten Krystallbüscheln — wahrscheinlich desselben Salzes — durchbrochen erscheint (Fig. 88 d). Sehr oft erscheinen die Krystalle in der Form sechstheiliger Blumenkronen (Fig. 88 c). Das niobsaure Natron zeigt bei diesem Verfahren mehr als bei der Schmelzung mit Natronhydrat die Neigung zur Aggregation. Die kleinen prismatischen Krystalle besitzen häufig büschelförmige Enden und erscheinen zu zierlichen sternförmigen Gruppen verwachsen (Fig. 87 b).

Die klare phosphorsaure Lösung der Columbitsäuren nimmt, mit Zinkstaub und ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzt, in kurzer Zeit eine schöne sapphirblaue Farbe an, welche nach 12 bis 24 Stunden wieder verbleicht.

§. 29. Palladium.

Das empfindlichste Reagens auf Palladium ist Jodkalium, welches in Palladiumlösungen einen schwarzen, in dünnen Lagen chokoladebraunen Niederschlag von Palladiumjodür hervorbringt. Derselbe ist jedoch stets amorph flockig. In einem Ueberschuss von Jodkalium löst er sich mit röthlichbrauner Farbe; beim Verdunsten der Lösung scheiden sich neben den Krystallen von Jodkalium schwarze Kügelchen ab. Wenn man den Niederschlag von Jodpalladium in einem Ueberschusse von Ammoniak

auflöst, bilden sich beim Verdunsten kleine prismatische Krystalle von gelber Farbe, welche lebhaft polarisiren, nach ihrer Längsrichtung auslöschen und, meistens rechtwinklig sich kreuzend, zu netzförmigen Aggregaten verwachsen sind (Fig. 89). Sie sind in Wasser schwer löslich. Neben diesen finden sich in weit geringerer Menge kleine schwarze Würfelchen und rectanguläre Prismen. Der in den analytischen Handbüchern angegebene krystallinische Niederschlag, welchen Kaliumnitrit in Palladiumlösungen hervorbringt, eignet sich nicht zum Nachweise geringer Mengen des Metalles, weil er nur in concentrirten, nicht aber beim Verdunsten verdünnter Lösungen zu Stande kommt. Palladiumoxydsalze geben mit Chlorkalium ein schwerlösliches Doppelsalz, welches mit dem analogen Platinsalz in der Form übereinstimmt.

Fig 89.



Jodpalladium und Ammoniak.

§. 30. **Phosphor.** (Phosphorsäure.)

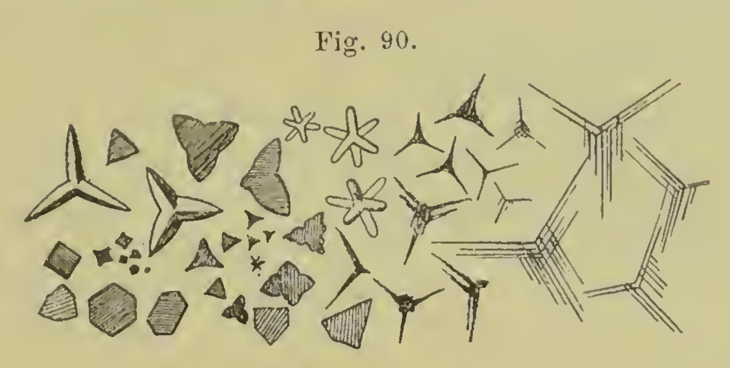
a. **Magnesium-Ammoniumphosphat.**

Die beste mikroskopische Reaction auf Phosphorsäure gründet sich auf die Bildung der Krystalle von Magnesiumammoniumphosphat, welche in phosphorsäurehaltigen, sehr verdünnten neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösungen durch Zusatz von Salmiak und Magnesiumsulfat gefällt werden. (S. o. Magnesium §. 24 a. und Fig. 74.) Da die Arsensäure unter gleichen Bedingungen ein morphologisch vollkommen übereinstimmendes Doppelsalz bildet, ist die Reaction zweideutig. Für die Entscheidung, ob das Magnesiumdoppelsalz der Phosphorsäure oder jenes der Arsensäure vorliege, lässt sich eine ganz befriedigende mikroskopische Reaction nicht angeben.

Die verhältnissmässig besten Resultate gewährt die Anwendung von Silbernitrat, welche allerdings voraussetzt, dass keine Chlorverbindungen vorhanden sind. Die Magnesiumdoppelsalze müssen deshalb ursprünglich aus schwefelsaurer, salpetersaurer etc. Lösung unter Zusatz der entsprechenden Ammonsalze gefällt

sein. Man löse die mikroskopischen Niederschläge der Magnesiumsalze in einer eben genügenden Menge Essigsäure und füge Silbernitrat hinzu. Gehörte das Magnesiumdoppelsalz der Arsensäure an, so bildet sich ein ziegelrother bis chokoladebrauner Niederschlag von Silberarseniat, welcher bei genügender Verdünnung der Lösungen krystallisirt ist und aus sehr kleinen, im durchfallenden Lichte hyacinthrothen Dreiecken und dreistrahligen Sternchen, seltener sechsseitigen und würfelförmigen Krystallen besteht (Fig. 90). Die Krystalle verhalten sich isotrop, gehören demnach dem tesseralen System an. Bei stärkerer Concentration häufen sich die Krystalle zu eckigen Klümpchen zusammen, an welchen die Form der Individuen nicht mehr recht zu unterscheiden ist; in solchen Fällen reicht jedoch in der Regel die mit unbewaffnetem Auge leicht erkennbare Farbe des Niederschlages zur Entscheidung aus.

Fig. 90.



Silberarseniat.

In der essigsauren Lösung von Magnesiumammonium p h o s p h a t bildet Silbernitrat einen gelblichweissen, langsamer entstehenden Niederschlag von Silberphosphat, welcher anfangs aus sehr kleinen Körnchen von unregelmässiger Form besteht; nach einiger Zeit bilden sich kleine Sphäroide, welche im durchfallenden Lichte eine blassgelbliche Farbe besitzen.

Fällt man unter verzögerter Vermischung sehr verdünnter Lösungen Silbernitrat durch phosphorsaures Natron, so erhält man neben einer grösseren Menge von Krystallkörnern auch ausgebildete Krystalle und Krystallskelette, welche in den Formen mit dem arsensauren Silber wesentlich übereinstimmen, jedoch blassgelblich gefärbt sind. Sie verhalten sich ebenfalls isotrop, die beiden Salze sind demnach wahrscheinlich isomorph.

Durch Mercuronitrat oder Zinnchlorür erhält man in den essigsauren Lösungen der Magnesiumdoppelsalze wohl auch krystallisirte Niederschläge, welche jedoch noch nicht genau genug

studirt sind, um eine scharfe Unterscheidung zwischen Phosphat und Arseniat zu gewähren.

Die einzige Unvollkommenheit der Reaction mit Silbernitrat liegt in dem Umstande, dass sie nicht gestattet, Arsensäure neben Phosphorsäure mit Bestimmtheit zu erkennen. Gemische von beiderlei Doppelsalzen geben mit Silbernitrat Niederschläge, in welchen beide Silbersalze gemengt auftreten und nicht mehr zu unterscheiden sind.

b. Ammoniumphosphomolybdat.

Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium, welcher in phosphorsäurehaltigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen durch Ammoniummolybdat [1]) hervorgebracht wird, besteht aus abgerundeten Hexaëdern und Oktaëdern, bei stärkeren Lösungen aus Sphäroiden ohne Polarisation und stimmt morphologisch mit dem entsprechenden Kaliumsalz überein (s. o. §. 26, Fig. 78). Die Reaction theilt mit der zuerst angegebenen den Uebelstand, dass sie auch für Arsensäure gilt, ist übrigens auch bei Gegenwart von löslicher Kieselsäure etwas unsicher, weil diese unter Umständen ähnliche Niederschläge zu Stande bringen kann. In solchen Fällen wird man die zu prüfende Lösung, um die lösliche Kieselsäure abzuscheiden, unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure zur Trockniss verdampfen, den Rückstand mit Wasser aufnehmen und mit Molybdat versetzen.

§. 31. Platin.

Der mikroskopische Nachweis des Platins erfolgt zweckmässig durch die Bildung von Kaliumplatinchlorid auf Zusatz von Chlorkalium zu einer nicht zu sauren, ziemlich weit verdünnten Lösung eines Platinoxydsalzes (s. o. §. 19 a). Dabei ist nicht zu vergessen, dass auch Palladium- und Iridiumchlorid mit Chlorkalium tesseral krystallisirende Doppelsalze bilden, welche dem Platinsalz beigemengt sein können, weil sie gleichfalls schwer löslich sind. Das Iridiumkaliumchlorid ist röthlichschwarz, das Palladiumsalz tief braunroth.

---

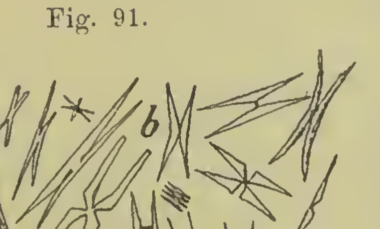
[1]) Man verwendet zweckmässig dazu eine Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure.

§. 32. Quecksilber.

a. Mercurochlorür.

Dieses für die analytische Praxis wichtige Salz eignet sich nur wenig für den mikroskopischen Nachweis des Quecksilbers, weil die bei den Niederschlägen durch Chlormetalle, Zinnchlorür etc. sich bildenden Krystalle in der Regel sehr klein und unkenntlich ausfallen. Nur bei der Reduction von Quecksilberchlorid durch ameisensaures Ammon oder Natron in der Siedehitze bilden sich charakteristische Mikrokrystalle (s. o. §. 21 d, γ), welche bei vorwiegendem Quecksilberchlorid und bei Anwendung von Natriumformiat die einfachen prismatischen Formen von Fig. 91 a zeigen, während bei geringen Mengen von Quecksilberchlorid und überschüssigem Ammoniumformiat vorzugsweise die in Fig. 91 b dargestellten doppelgabel- und H-förmigen Skelette entstehen [1]).

Fig. 91.

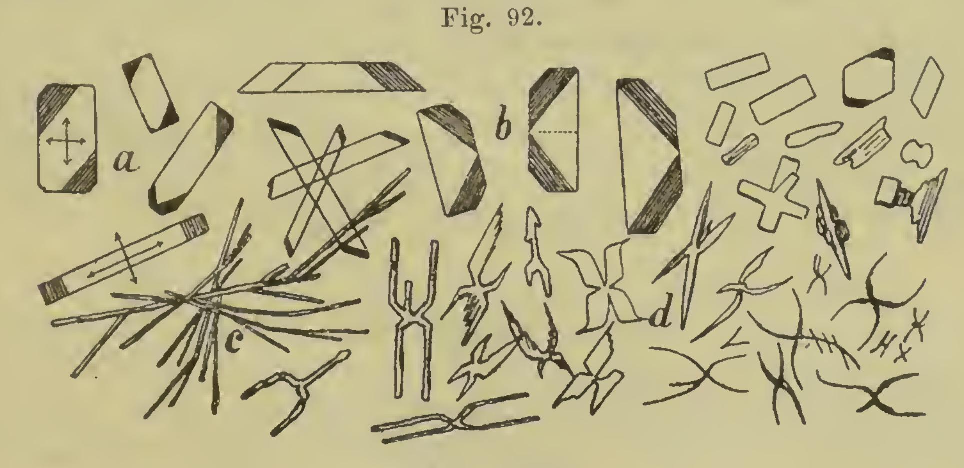


Mercurochlorür.

b. Mercurosulfat.

Setzt man zu einer hinreichend verdünnten Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes Schwefelsäure oder ein lösliches Sulfat,

Fig. 92.



Mercurosulfat.

---

[1]) Längeres Kochen ist zu vermeiden, weil dabei Quecksilber reducirt werden kann. Wenn der Niederschlag nicht gleich erscheint, lasse man die

so bildet sich ein weisser Niederschlag, der aus Krystallen des schwer löslichen Mercurosulfates Hg_2SO_4 besteht. Die Krystalle sind prismatisch entwickelt und besitzen monoklinen Habitus (Fig. 92, a. v. S.), meist sind es nur x-förmige Skelette.

Eine Auslöschungsrichtung liegt der Längskante der Prismen parallel. Stärkere Lösungen geben verästelte Krystallgruppen.

c. Mercurisulfat.

Bei der Fällung von Mercurinitrat durch Schwefelsäure bildet sich ein schwer lösliches Sulfat, welches aus genügend verdünnten Lösungen in sehr charakteristisch entwickelten Krystallen erhalten werden kann, Fig. 93. Die kleinsten bilden anscheinend

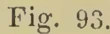


Fig. 93.



Mercurisulfat.

quadratische Täfelchen, welche sehr oft in paralleler Lage verwachsen sind. In grosser Menge bilden sich gewöhnlich viergliedrig sternförmige Aggregate, aus deren Bau man schliessen kann, dass die Krystalle dem rhombischen System angehören. Dafür sprechen auch die vorkommenden Zerrformen und die allerdings schwachen Polarisationserscheinungen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Salzes gegen Alkohol. Wenn man die überstehende Flüssigkeit abgiesst und einen Tropfen Alkohol zu den Krystallen treten lässt, werden dieselben trübe und nehmen eine gelbe Farbe an.

d. Mercurijodid.

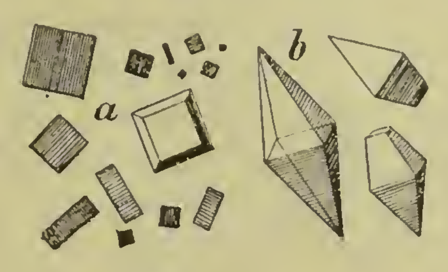
Bei genügender Verdünnung der Lösung eines Quecksilberoxydsalzes erscheint der Niederschlag, welchen Jodkalium

---

Flüssigkeit im Kölbchen einige Stunden stehen, giesse die Lösung behutsam ab und bringe die letzten Tropfen auf das Objectglas.

in derselben hervorbringt, in deutlichen Krystallen von rubinrother Farbe, gewöhnlich in quadratischen Täfelchen (Fig. 94 a), welche, wenn sie flach auf dem Objectglase liegen, das Licht nicht polarisiren. Manchmal bilden sich spitze Pyramiden

Fig. 94.



Mercurijodid.

(Fig. 94 b); der ebene Winkel der Flächen an der Polecke misst ungefähr 39°.

Man hüte sich vor einem Ueberschuss von Jodkalium, da sich das Jodquecksilber in Jodkalium als Doppelsalz, $HgJ_2 \cdot 2JK$, auflöst.

e. Mercurooxalat.

Bei der Fällung verdünnter, nicht allzu saurer Lösungen von Mercuronitrat durch Oxalsäure erhält man einen weissen Niederschlag, der der Hauptmasse nach krystallinisch ist, aber bestimmte Einzelkrystalle nicht erkennen lässt. Als charakteristische Formen erscheinen kleine sechsstrahlige Sterne, welche schon Aggregate sind; sie gehen in Rosetten über, an welchen ungeachtet der complicirteren Aggregation oft noch der sechsgliedrige Bau erkennbar ist; die grössere Masse des Niederschlages besteht jedoch aus undeutlichem Krystallpulver und drusigen Krystallkugeln.

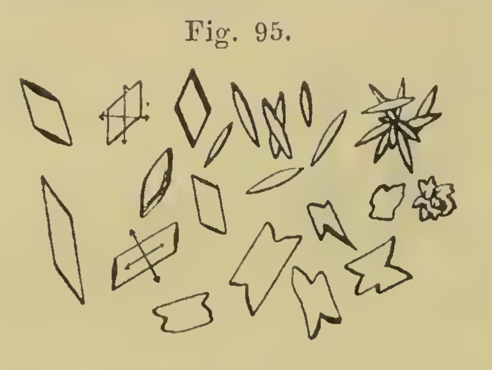
f. Mercurioxalat.

Versetzt man einen Tropfen einer reichlich verdünnten, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Mercurinitrat auf dem Objectglase mit Oxalsäure, so bildet sich ein durchaus krystallinischer weisser Niederschlag, in welchem sich neben drusigen Aggregaten in der Regel auch charakteristische Einzelformen erkennen lassen. Dieselben erscheinen als feine farblose Krystallspindeln, die durch Verzerrung aus kleinen flachen Prismen mit schiefer Endigung hervorgehen (Fig. 95, a. f. S.). Daneben treten kleine

gypsähnliche Zwillingsbildungen auf. Eine Auslöschungsrichtung liegt parallel einer Prismenkante, demnach in den Krystallspindeln nicht parallel der Längsaxe dieser Körper.

Der mikroskopische Nachweis des Quecksilbers neben anderen Schwermetallen ist manchmal mit Schwierigkeiten verbunden, besonders wenn das Quecksilber nur wenig Procenttheile der Mischung bildet, wie bei manchen Fahlerzen, und geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen. Wenn man über ein paar Centigramm Substanz disponiren kann, empfiehlt sich eine Abscheidung des Quecksilbers als Metall durch Destillation. Man mengt das feine Pulver der Probe mit dem doppelten Volumen Eisenstaub, wickelt das Gemenge in ein Stückchen dünner Kupferfolie und bringt das Ganze auf den Boden eines Glaskölbchens, um es vor dem Löthrohre bis zur Rothgluth und zum Schmelzen des Glases zu erhitzen. Vorhandene Quecksilberverbindungen werden zerlegt, metallisches Quecksilber sublimirt und setzt sich als schwacher grauer Beleg etwa 2 bis 3 cm von der Erhitzungsstelle entfernt in dem Glasrohre ab. Die Bildung der Sublimate von Schwefel, Schwefelarsen, Schwefelantimon wird bei diesem Verfahren verhindert oder sehr erschwert. Manchmal ist das Metall schon unter der Lupe oder dem Mikroskop zu erkennen. Man schneidet, wenn dies nicht der Fall wäre, die Röhre mit dem Sublimat ab, bringt einen Tropfen Königswasser in dieselbe und in Berührung mit dem Beschlag, erhitzt vorsichtig bis eben zur Trockniss und spült die Röhre dann mit einem Tropfen Wasser aus. Bei Gegenwart von Quecksilber wird sich Mercurichlorid gebildet haben, welches in Lösung ist und in derselben nach *a*, *c* und *d* nachgewiesen werden kann.

Fig. 95.



Mercurioxalat.

Beim Abdampfen einiger Milligramm von dem Pulver quecksilberhaltiger Fahlerze mit Königswasser bis eben zur Trockniss und Auslaugen des Rückstandes mit einigen Tropfen Wasser erhält man eine Lösung, welche, auf blankes Kupferblech gebracht, auf demselben nach einiger Zeit einen weissen Flecken von Quecksilber hervorbringt, der beim Erhitzen verschwindet.

§. 33. Salpetersäure.

Die bekannten Reactionen auf Salpetersäure mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol sowie mit Salzsäure, Zink und Jodkaliumstärke lassen sich zwar auch für die mikroskopische Untersuchung verwerthen. Allein es sind Fälle möglich — z. B. bei der Operation mit stark gefärbten Flüssigkeiten — in welchen ein Nachweis der Salpetersäure durch Mikrokrystalle erwünscht sein kann. Man verfährt dann zweckmässig in folgender Weise. Die zu untersuchende Substanz wird im trockenen Zustande (Lösungen werden vorsichtig zur Trockniss verdampft) in einem Platintiegelchen mit concentrirter Schwefelsäure so weit erhitzt, dass die Schwefelsäure noch nicht zu rauchen beginnt; dabei bedeckt man den Tiegel mit der convexen Seite einer Platinschale, an welcher unten ein Tropfen Wasser hängt, während die Schale selbst durch Wasser abgekühlt gehalten wird. Die durch die Schwefelsäure abgeschiedene Salpetersäure wird von dem Wassertropfen absorbirt. Man bringt denselben auf ein Objectglas, setzt einen Tropfen einer klaren, verdünnten Lösung von Barythydrat zu und lässt im Exsiccator verdunsten [1]). Bei Gegenwart von Salpetersäure finden sich auf dem Objectglase die Hexaëder des Baryumnitrates, durch ihre optischen Eigenschaften und ihr Verhalten gegen Schwefelsäure charakterisirt. (S. o. Baryum.)

§. 34. Schwefel.

Aus Schwefelmetallen, Sulfosalzen, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen werden wasserlösliche Sulfate durch Schmelzen derselben mit Kaliumnitrat gebildet.

Unlösliche Sulfate werden durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat aufgeschlossen, das Kaliumsulfat mit Wasser ausgelaugt. (Vergl. Baryumsulfat, Bleisulfat und Strontiumsulfat.) Der Nachweis der Schwefelsäure in Lösungen durch Baryumsalze ist zwar

---

[1]) Um sicher zu gehen, vermeide man die Benutzung eines Exsiccators, in welchem vorher einmal eine Flüssigkeit verdunstet wurde, welche freie Salpetersäure enthielt.

sehr empfindlich, allein die entstehenden weissen Niederschläge lassen keine Krystallformen erkennen. Es ist deshalb angezeigt, zur Fällung der Schwefelsäure Strontiumnitrat anzuwenden, welches langsamer ausfallendes Strontiumsulfat bildet. Letzteres ist bei genügender Verdünnung in der Regel krystallisirt und zeigt die in Fig. 101 dargestellten Formen mit diagonalen Auslöschungsrichtungen der rhombischen Täfelchen.

Auch eine mit Salpetersäure etwas angesäuerte Lösung von Bleinitrat lässt sich zum Nachweise der Schwefelsäure verwenden. Bei der Fällung von Sulfaten z. B. von Kaliumsulfat durch überschüssiges Bleinitrat auf dem Objectglase zeigt der Niederschlag gewöhnlich Formen wie die in Fig. 13 e dargestellten.

Wenn es sich darum handelt, die Gegenwart von Sulfuriden oder Sulfosalzen nachzuweisen, wird man die zu prüfende Substanz mit Kalihydrat zusammenschmelzen, das Schmelzproduct mit Wasser auslaugen und die Lösung mit Nitroprussidnatrium versetzen. Spuren von Schwefel verrathen sich durch eine purpurrothe Färbung der Lösung.

Behrens weist die Schwefelsäure durch Zusatz von etwas Chloraluminium, Salzsäure und Chlorcäsium nach, wobei sich die oktaëdrischen Krystalle von Cäsiumalaun bilden (s. o. Aluminium §. 1).

§. 35. Selen.

Der sehr charakteristische Geruch, welchen Selenverbindungen beim Erhitzen an der Luft entwickeln, bildet ein Kennzeichen für das Selen, welches durch kein anderes an Schärfe übertroffen wird. Man führt die Operation, um das riechende Gas zusammen zu halten, gewöhnlich in einem offenen Glasrohre aus. Dabei bildet sich gleichzeitig ein weisses, unter dem Mikroskop feinkörniges Sublimat von Selenigsäure-Anhydrid und ein schwarzes, in dünnen Lagen rothes Sublimat von Selen, welches von einem in das Glasrohr gebrachten Tropfen Schwefelkohlenstoff theilweise gelöst wird. Beim Verdunsten der Lösung bleibt ein Theil des Selens als durchsichtige rothe Masse auf dem Objectglase. Bei dem Erhitzen von Selenquecksilber bildet sich bloss ein schwarzes opakes Sublimat.

§. 36. Silber.

a. Chlorsilber.

Die so empfindliche Reaction auf Silber durch seine Chlorverbindung wäre für die mikroskopische Analyse von geringem Werth, wenn man sie unmittelbar anwenden wollte, weil das Chlorsilber als Niederschlag nur amorph erscheint und in verdünnten Lösungen als flockige Masse auftritt, welche neben suspendirter Kieselsäure, Eisenhydroxyd, Thonerdehydrat etc. leicht übersehen werden kann und wenig Charakteristisches zeigt. Man kann jedoch die Reaction für die mikroskopische Untersuchung dadurch wesentlich verbessern, dass man den Niederschlag auf dem Objectglase in einer eben zureichenden Menge Ammoniak löst und die Lösung verdunsten lässt. Dabei bilden sich sehr bald kleine, aber in der Regel gut entwickelte, durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnete tesserale Krystalle von Chlorsilber, vorherrschend das Hexaëder und Oktaëder, oft beide in Combination, seltener die Flächen des Rhombendodekaëders. (Fig. 96.)

Fig. 96.



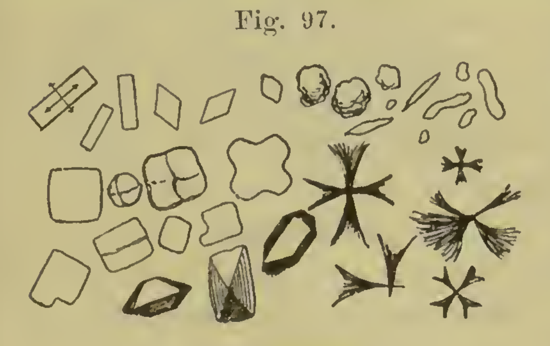
Chlorsilber (aus Ammoniak).

b. Silberarseniat und Silberarsenit.

Unter den bekannten als Niederschläge sich bildenden Silbersalzen ist der, welchen Arsensäure oder arsensaure Salze in neutralen oder nur schwach sauren Silberlösungen hervorbringen, in morphologischer Hinsicht für eine mikroskopische Reaction zu verwerthen.

Seine Beschreibung s. u. Phosphor §. 30 und Fig. 90.

Fig. 97.



Silberarsenit.

Die Mikrokrystalle des arsenigsauren Silbers zeigen weniger Charakteristisches in den Formen. Zuerst bilden sich kleine Klümpchen mit Aggregatpolarisation, später rectanguläre, quadratische und rhombische

Lamellen mit symmetrisch orientirten Auslöschungsrichtungen, endlich auch stern- und malteserkreuzförmige Aggregate (Fig. 97, a. v. S.).

c. Silberphosphat.

Siehe oben §. 30.

d. Silberchromat.

Das durch Fällung neutraler oder mit Salpetersäure sehr schwach angesäuerter Silberlösung vermittelst Kaliumchromat sich bildende Silbersalz zeigt bei genügender Verdünnung der Lösungen Krystallformen, welche nicht leicht zu verwechseln sind.

Fig. 98.



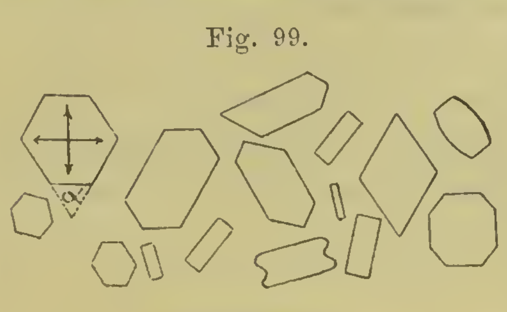
Silberchromat.

Die einfachsten Krystalle erscheinen als dünne rhombische Täfelchen, Fig. 98, an welchen zwei verschiedene Formen der rhombischen Fläche unterschieden werden können: Die Mehrzahl zeigt den spitzen ebenen Winkel von 72°, an anderen wird dieser Winkel zu 58 bis 59° gefunden. Daneben finden sich symmetrisch sechsseitige Tafeln, welche aus den Rhomben durch Abstumpfung der stumpfen Ecken hervorgehen, nicht selten nach der Makrodiagonale in die Länge gezogen; ferner rectanguläre und quadratische Täfelchen, kleine Stäbchen und Körnchen von unregelmässiger Begrenzung, endlich x-förmige Skelette. Im Verlaufe der schwächer werdenden Reaction, in den Randzonen der Einwirkung bilden sich oft grössere, doppeltgabelförmige und langgestreckte, beiderseits gezähnte Lamellen. Die kleinen Krystalle erscheinen gewöhnlich schwarz und undurchsichtig, die grösseren, wenn sie dünn genug sind, im durchfallenden Lichte granat- bis hyacinthroth.

e. Silberoxalat.

Verdünnte, neutrale oder nur schwach saure Silberlösungen geben mit Oxalsäure einen krystallisirten, in Oxalsäure wenig löslichen Niederschlag, der aus farblosen rectangulären, sechseckigen oder rhombischen Blättchen besteht. Die sechseckigen Täfelchen gehen aus den rhombischen durch Abstumpfung der spitzen Ecke des Rhombus hervor; der spitze Winkel α des letzteren beträgt ca. 58°. Die Auslöschungsrichtungen entsprechen den Symmetrielinien der Formen (Fig. 99).

Fig. 99.



Silberoxalat.

Vergl. auch die krystallisirten schwer löslichen Silbersalze der Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure und Traubensäure unter §. 21.

f. Silbercarbonat.

In Lösungen, welche kohlensaure Salze enthalten, bringt Silbernitrat einen schmutzigweissen Niederschlag von Silbercarbonat hervor, welcher gewöhnlich feinstaubig oder flockig ist; bei langsamer Fällung bilden sich manchmal kleine Prismen ohne deutliche Endigung und längliche, an den Enden abgerundete Krystallkörner (Fig. 100 d) mit gerader Auslöschung. Löst man den Niederschlag in einem Tropfen Ammoniak und lässt wieder verdunsten, so scheidet sich das Silbercarbonat in grösseren, meistens aber trüben und unvollkommenen Krystallen von rhombischem Habitus wieder ab (Fig. 100 *a*, *b*, *c*).

Fig. 100.



Silbercarbonat.

Die auf dem Objectglase erhaltenen Niederschläge von chromsaurem, arsensaurem und phosphorsaurem Silber lösen sich wie das Chlorsilber leicht in Ammoniak auf und scheiden sich beim

Verdunsten des Ammoniaks in Krystallen wieder ab, welche, wenn die Verdunstung nicht zu rasch vor sich geht, oft regelmässiger gestaltet sind wie bei der ersten Fällung. Das Silberchromat erscheint dabei gewöhnlich in schwärzlichen bis rubinrothen langgestreckten Rauten, das Arseniat in dreiseitigen, symmetrisch sechsseitigen oder trapezähnlichen Täfelchen von chokoladebrauner bis hyacinthrother Farbe; das Phosphat in durchsichtigen, blassgelblichen, einfach brechenden Krystallkörnern, welche bisweilen die Flächen tesseraler Formen erkennen lassen. Das arsenigsaure Silber ist auf diese Weise nur als feiner, fast farbloser Krystallstaub zu erhalten.

§. 37. Silicium.

Kieselsäure. Der schärfste mikroskopische Nachweis des Siliciums gründet sich auf die Bildung der Krystalle von Kieselfluornatrium. Bei leicht zersetzbaren Verbindungen verfährt man am einfachsten in der Weise, dass man die zu untersuchende Substanz mit einem Tropfen mässig starker Fluorwasserstoffsäure, welcher eine Spur Chlornatrium zugesetzt ist, auf eine gefirnisste Glasplatte bringt und — allenfalls unter erneutem Zusatz von Säure — mehrere Stunden lang stehen lässt. Bei stärkeren Lösungen bilden sich sogleich, bei schwächeren jedenfalls im Verlaufe des Verdunstens die charakteristischen hexagonalen Krystalle des Kieselfluornatriums, welche unter Natrium a. näher beschrieben und in Fig. 79 abgebildet sind. — Es giebt manche Silicate, welche dabei noch keine genügende Zerlegung erleiden. Solche wird man am besten gleich durch Zusammenschmelzen mit der doppelten Menge Soda aufschliessen und das Schmelzproduct wie oben behandeln. Bei Gegenwart einer grösseren Menge von Kalium bildet sich zuerst das weniger gut zu beobachtende Kieselfluorkalium; auch die Gegenwart anderer basischer Bestandtheile beeinträchtigt die Reaction. Man lässt, wenn die Operation keinen sicheren Aufschluss gegeben haben sollte, nach dem Aufschliessen die §§. 8, 15 beschriebene Destillation des Schmelzproductes mit Fluorwasserstoffsäure und concentrirter Schwefelsäure eintreten und verdunstet einen Tropfen des Destillates mit einer kleinen Menge Chlornatrium.

Borfluornatrium und Titanfluornatrium (s. d.) sind isomorph dem Kieselfluornatrium; bei Gegenwart von Bor und Titan ist

selbst die Destillation nicht unbedingt entscheidend, obwohl die Fluorverbindungen von Bor und Titan nicht so leicht flüchtig sind als die Fluorverbindung des Siliciums.

Für den Nachweis der amorphen, gelatinösen Kieselsäure, welche bei der Zersetzung vieler Silicate durch Säuren abgeschieden wird, bedient man sich bekanntlich ihrer Eigenschaft, Fuchsinlösung aufzunehmen und fest zu halten. Splitter von Substanzen, welche in dieser Richtung zu prüfen sind, werden auf dem Objectglase mit einem Tropfen Salzsäure erwärmt ohne einzudampfen, die Salzsäure abgegossen und durch Einlegen des Objectglases in Wasser ausgewaschen, der Rückstand mit Fuchsinlösung befeuchtet und wieder ausgewaschen.

§. 38. Strontium.

a. Strontiumsulfat.

Verdünnte Strontiumlösungen geben mit Gypslösung einen Niederschlag, der vorwiegend aus sehr kleinen Krystalltäfelchen

Fig. 101.



Strontiumsulfat.

von rhombischen Umrissen mit diagonalen Auslöschungsrichtungen besteht. Daneben finden sich viel seltener auch Täfelchen von rectangulärer Form.

In erhitzter concentrirter Schwefelsäure löst sich gefälltes und natürliches Strontiumsulfat ziemlich reichlich auf. Bringt man einen Tropfen der klaren Lösung auf ein Objectglas, so setzen sich mit fortschreitender Abkühlung zahlreiche kleine rhombische oder fast quadratische Täfelchen mit diagonalen Auslöschungsrichtungen ab, Fig. 101 a. Gewöhnlich verlaufen die Seiten der Täfelchen nicht scharf geradlinig, sondern meist krummlinig nach aussen gewölbt; grössere Krystalle erscheinen skelettartig verzerrt wie Fig. 101 b.

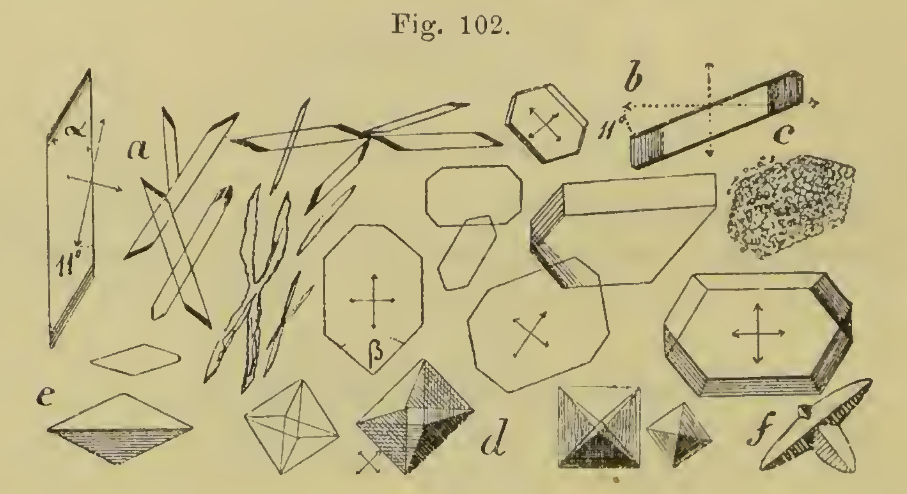
Bei der Fällung sehr verdünnter Lösungen von Sulfaten durch Strontiumnitrat bilden sich Krystalle wie die in Fig. 101 b dargestellten.

b. Strontiumoxalat.

α. Heiss gefällt. In sehr verdünnten Strontiumlösungen bringt Oxalsäure einen Niederschlag hervor, der gewöhnlich aus dünnen, sechsseitig tafelförmigen Krystallen des monoklinen Systems besteht und die Combination $0P \cdot \infty P \cdot \infty P \infty$ mit vorherrschender Basis repräsentirt.

Die ebenen Basiswinkel messen 72⁰ und 108⁰ (Fig. 102 *β*). Bisweilen ist auch die stumpfe Prismenkante der Krystalle durch die Fläche $\infty \grave{P} \infty$ abgestumpft. Krystalle, welche auf dieser letzteren Fläche liegen (Fig. 102 b) zeigen Auslöschungsrichtungen,

Fig. 102.



Strontiumoxalate.

welche die Klinodiagonale (also die als Linie erscheinende Basis) unter 11⁰ und 79⁰ schneiden. Seltener bilden sich prismatische Krystalle mit schiefliegenden Flächenpaaren an den Enden (Fig. 102 a), im Habitus den gewöhnlichen Krystallen des Baryumoxalates ähnlich. Es scheint überhaupt, dass das Salz mit dem Baryumoxalat isomorph ist. — Der Winkel misst ca. 37⁰.

Bringt man die Krystalle auf dem Objectglase mit einem Tropfen starker Schwefelsäure in Berührung, so werden sie trübe, granuliren und zerfallen schliesslich in ein Haufwerk kleiner Sphäroide (Fig. 102 c).

β. Wenn man genügend verdünnte neutrale Strontiumlösungen auf dem Objectglase oder im Reagenzkolben bei Temperaturen zwischen 10⁰ und 20⁰ durch überschüssige Oxalsäure fällt, bildet sich neben geringen Mengen der vorher beschriebenen monoklinen Krystalle ein Salz, welches im Habitus dem tetrago-

nalen Calciumoxalat so ähnlich ist, dass es leicht mit demselben verwechselt werden kann. Es sind vorherrschend pyramidale, oktaëderähnliche Formen von scharfer Entwickelung (Fig. 102 d), welche, wenn sie nicht allzu klein sind, deutlich polarisiren und nach Richtungen auslöschen, welche den Höhenlinien der dreiseitigen Flächen parallel liegen. Sehr dünne Krystalle, welche so auf dem Objectglase liegen, dass die Pyramidenaxe senkrecht auf letzterem steht, lassen keine Doppelbrechung erkennen. Bisweilen kann man Krystalle beobachten, welche auf einer Basiskante liegen. Dann zeigt es sich, dass die Pyramide stumpf ist (Fig. 102 e). Auch die am Calciumoxalat beobachteten, in Fig. 19 b abgebildeten vierstrahligen Skelettformen sowie die Durchwachsungen zweier Krystalle (Fig. 19 c) erscheinen am Strontiumoxalat in überraschender Aehnlichkeit [1]). Manchmal treten Formen auf, welche durch Verkümmerung einzelner Glieder der vierstrahligen Skelette entstehen (Fig. 102 f). — Das Salz bildet sich auch in Lösungen, welche freies Ammoniak enthalten. Doch bleiben dabei die Krystalle, da das Salz in ammoniakalischen Flüssigkeiten viel weniger löslich ist, sehr klein und unvollkommen entwickelt und erscheinen gewöhnlich nur als undeutliches Krystallpulver.

Nebenbei entsteht jedesmal auch das monokline Salz, am wenigsten bei Anwendung von Strontiumchlorid, etwas mehr aus essigsaurem und citronensaurem, am meisten und sogar oft in überwiegender Menge aus salpetersaurem Strontium.

Es liegt nahe, an eine morphologische Uebereinstimmung zwischen den unter gleichen Verhältnissen gebildeten Oxalaten des Calciums und Strontiums zu denken. Das Baryum bildet unter keinerlei Umständen ein tetragonales Oxalat (vergl. o. S. 19 ff.).

c. Strontiumcarbonat.

Die in sehr verdünnten Strontiumlösungen durch Alkalicarbonate gefällten Krystalliten zeigen mit den Formen des analogen Baryumsalzes sowie mit dem heiss gefällten Calciumcarbonat (Arragonit) einige Aehnlichkeit. Es sind vorherrschend prismatische Gebilde, an den Enden gewöhnlich in Krystallbüschel

---

[1]) Die Bildung dieser Salze ist neuerdings auch von Streng beobachtet und beschrieben (N. Jahrb. f. Min. etc. 1885. S. 38).

auslaufend; daneben finden sich auch garbenförmige Aggregate (Fig. 103).

Fig. 103.



Strontiumcarbonat.

§. 39. Tellur.

Eine in jeder Beziehung befriedigende mikroskopische Reaction auf Tellur lässt sich bis jetzt nicht angeben. Bei den meisten Tellurverbindungen (Sylvanit, Nagyagit, Tetradymit, Tellursilber) erhält man durch Erhitzen im Glasrohre ein Sublimat, welches unter dem Mikroskop theils schwarz, opak (Tellur), theils farblos (tellurige Säure) ist. Das sublimirte Tellur tritt gewöhnlich in Kügelchen auf (Fig. 104 a) manchmal jedoch bilden sich auch kleine Krystalle, welche vorherrschend die Flächen des Stammrhomboëders besitzen und deshalb als würfelähnliche Körperchen und rectanguläre Prismen erscheinen (Fig. 104 b).

Fig. 104.

Tellur und Tellurigsäure-Anhydrid.

Die tellurige Säure erscheint gewöhnlich in farblosen oder blassgelblichen Tropfen (Fig. 104 c); bei tellurreicheren Verbindungen, z. B. bei Tellur, Sylvanit, bilden sich nicht selten, besonders in der Nachbarschaft des Mineralsplitterchens, krystallisirte Partien, welche zum Theil aus stängligen Krystallgruppen, zum Theil aus Täfelchen von rhombischen Umrissen bestehen (Fig. 104 d, e). Letztere besitzen einen ebenen spitzen Winkel von ca. 54⁰ und zeigen diagonale Auslöschung.

Das Sublimat der tellurigen Säure ist in Wasser kaum löslich; es löst sich schnell in Salzsäure. Bringt man einen Tropfen der Lösung auf ein Objectglas und einen Tropfen sauren schweflig-

sauren Natrons dazu, so wird Tellur ausgeschieden und zwar entweder in kleinen schwärzlich grauen Flocken, oder, bei Gegenwart geringerer Mengen von Tellur, gewöhnlich als ein dünnes irisirendes Häutchen.

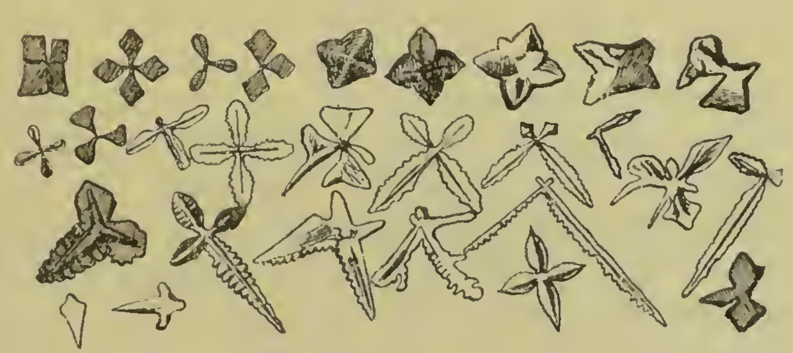
§. 40. Thallium.

Das ausgezeichnete spectrolytische Verhalten des Thalliums macht eine mikroskopische Reaction auf dasselbe überflüssig; für den Nachweis der Halogene werden zwei Thalliumverbindungen benutzt, das Chlorthallium und Jodthallium.

a. Das Chlorthallium

krystallisirt tesseral; die vorherrschende Form vollkommen ausgebildeter Krystalle ist das Oktaëder, gewöhnlich in Combination mit dem Rhombendodekaëder. Normal entwickelte Krystalle sind

Fig. 105.



Thalliumchlorür.

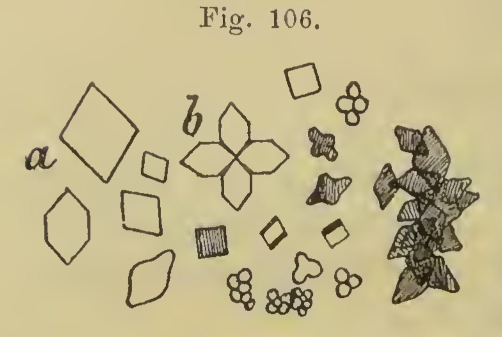
selten und nur sehr klein; sie erscheinen bei ihrem starken Brechungsvermögen fast schwarz. Höchst charakteristisch sind jedoch die Zerrformen des Salzes, wie sie gewöhnlich auf dem Objectglase bei Vereinigung sehr schwacher Chlorsalzlösungen mit Thalliumsulfat sich bilden. Es sind meist kleeblattförmige Skelette, dolchförmige Durchkreuzungsbildungen und Formen wie vierblätterige Blumenkronen (Fig. 105).

b. Die Krystalle des Jodthalliums

sind nach Niklès rhombisch; während sie Behrens, davon abweichend, für tesseral hält, hat der Verfasser unter dem Mikro-

skop rhombische Tafeln mit einem spitzen ebenen Winkel von 80° und diagonalen Auslöschungen beobachtet. Gewöhnlich sind die Krystalle — auf dem Objectglase hergestellt — so klein, dass eine genaue Feststellung der geometrischen Verhältnisse unthunlich erscheint; sie stellen sich dann wie in Fig. 106 b als viergliedrige oder dreigliedrige Aggregate dar, dem Chlorthallium nicht unähnlich, aber von tiefgelber Farbe, manchmal in Folge ihres starken Brechungsvermögens und ihrer Kleinheit fast undurchsichtig. Doch kann man auch hier rhombische und sechsseitige Täfelchen beobachten. Sobald man mit etwas grösseren Mengen, wenn auch sehr verdünnter Lösungen, operirt, erhält man leicht scharf ausgebildete rhombische Tafeln wie in Fig. 106 a.

Fig. 106.



Thalliumjodid und Jodür.

Es sind zwei Jodverbindungen des Thalliums näher untersucht, das Thallinmjodür, welches tesseral krystallisirt und das Thalliumjodid, welchem die vorher beschriebenen rhombischen Formen angehören. Die Entstehung der beiden Verbindungen ist von dem Oxydationszustande des zur Fällung angewandten Thalliumsalzes abhängig. Bei der Fällung von Jodkalium durch Thalliumsulfat auf dem Objectglase bilden sich oft beide Salze neben einander, das tesserale Jodür bei weitem vorwiegend. Man darf als Grund dafür annehmen, dass das käufliche Thalliumsulfat oft geringe Mengen von Oxydsalz enthält. Einen Niederschlag, der vorwiegend oder nahezu ausschliesslich durch das rhombische Thalliumjodid gebildet ist, erhält man, wenn man Thallium in sehr starker Salpetersalzsäure löst und einen Tropfen der ausreichend verdünnten Lösung auf dem Objectglase mit Jodkalium diffundiren lässt.

Wenn man eine weit verdünnte Lösung von Thalliumsulfat durch Jodkalium in der Probierröhre fällt, so erhält man einen zeisiggelben Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop gewöhnlich keine deutliche Krystallformen erkennen lässt. Wenn man die Flüssigkeit durch Decantiren entfernt, Wasser aufgiesst und zum Sieden erhitzt, löst sich der Niederschlag klar auf; beim Erkalten scheidet sich ein scharlachrothes Krystallpulver ab, welches der Hauptmasse nach aus mikroskopischen, durchsichtigen Rhombendodekaëdern (wie Fig. 96 b) von rother Farbe besteht; daneben

finden sich in geringerer Menge Rhombendodekaëder von sehr blass gelblicher Farbe und die rhombischen Täfelchen des gelblich-grünen, stark polarisirenden Jodids. Nach einigen Tagen verlieren die scharlachrothen Rhombendodekaëder ihre Farbe und werden ebenfalls blassgelb.

c. Thalliumchromat.

Bei langsamer Vermischung sehr verdünnter Lösungen von Thalliumsulfat und Kaliumchromat bildet sich ein gelber, in Wasser unlöslicher Krystallniederschlag von Thalliumchromat, welcher vorherrschend aus sehr kleinen Flöckchen besteht, in den Randzonen jedoch eine Entwickelung derselben zu feinen sechsstrahligen Sternen zeigt, welche in der Erscheinung sehr charakteristisch sind. Die manchmal etwas gezackten und verästelten Arme der Sterne polarisiren lebhaft und löschen parallel ihrer Längsaxe aus.

Einzelne kleine Krystalle erscheinen als dreieckige und sechseckige Blättchen.

d. Thalliumoxalat.

Obwohl das Thalliumoxalat, welches sich durch Zusatz von Oxalsäure zu Thalliumlösungen bildet, in Wasser leichter löslich ist, als die vorher beschriebenen Thalliumsalze, und deshalb in verdünnten Lösungen erst beim Verdunsten entsteht, kann es doch gelegentlich für Controlversuche verwendet werden. Es bildet vorherrschend farblose Tafeln von rhombischen Umrissen mit einem stumpfen, ebenen Winkel von ca. 94°. Zwischen gekreuzten Nicols erscheint (bei Entfernung des Mikroskopocnlars) auf den Tafeln das Interferenzbild einer optischen Axe in excentrischer Stellung und in einer Weise orientirt, welche zu der Annahme berechtigt, dass die Krystalle dem triklinen Systeme angehören.

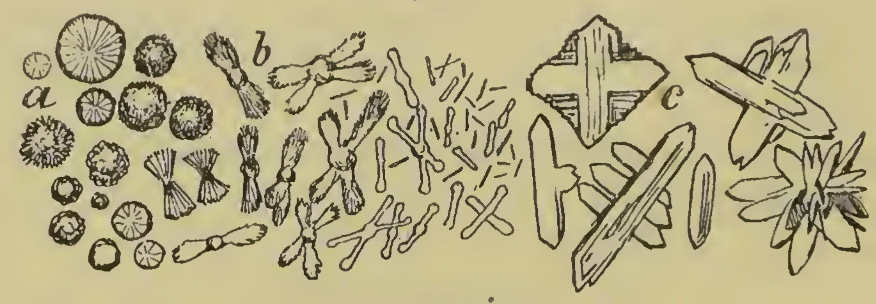
§. 41. Thorium.

a. Thoriumsulfat.

Die seltenen Thoriumverbindungen Thorit und Orangit werden durch Digestion mit Schwefelsäure oder Salzsäure leicht

und vollkommen unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zersetzt. Bei Anwendung von Salzsäure findet Chlorentwickelung statt. Raucht man mit Schwefelsäure bis eben zur Trockniss ab und zieht den Rückstand, ohne zu erwärmen, mit Wasser aus, so erhält man eine Lösung, aus der sich beim Verdunsten eine sehr charakteristische Krystallisation von Thoriumsulfat in zahlreichen kleinen und grösseren warzenförmigen Aggregaten bildet (Fig. 107 a). Dieselben bestehen aus radial gruppirten Fasern, deren eine Auslöschungsrichtung der Längsaxe der Fasern parallel liegt. Zwischen gekreuzten Nicols erscheint deshalb jedes der kugeligen Aggregate hell mit einem dunklen Kreuze, dessen Stellung beim Drehen des Objecttisches ungeändert bleibt. Beim Umkrystallisiren der Lösung unter Zusatz von wenig Schwefel-

Fig. 107.



Thoriumsulfat.

säure bilden sich neben den ersten Formen auch stäbchen- und keulenförmige Krystalliten, welche wahrscheinlich derselben Verbindung angehören, da sie ebenfalls aus feinen nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt sind (Fig. 107 b). Vereinzelt treten zugleich feine Krystallnadeln und flach prismatische Krystallblätter, meist in rechtwinkligen Verwachsungen, seltener isolirt auf (Fig. 107 c). Sie zeigen in der Regel eine spitzwinklige Endigung und löschen nach ihrer Längsaxe aus.

b. Thoriumoxalat.

Ein Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Thoriumsulfat oder -chlorid giebt mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon einen, im Ueberschusse des Fällungsmittels kaum löslichen krystallinen Niederschlag von Thoriumoxalat. Wenn auch die Hauptmasse desselben in der Regel nur aus winzigen, unregelmässig geformten Körnchen besteht, so finden sich doch gewöhnlich in der Randzone deutliche quadratische Blättchen (Fig. 108), welche, wenn sie flach auf dem Objectglase liegen, nicht polarisiren. Die

deutlichsten Krystalle erhält man, wenn man Lösungen, welche so weit verdünnt sind, dass der Niederschlag erst in einigen Stunden entsteht, in der Siedehitze fällt. Nebenbei finden sich dann manchmal (z. B. bei Lösungen, welche von dem Thorit von Brevig herrühren) vereinzelt die bekannten breiten Lamellen des heissgefällten Ceriumoxalates. Durch die mikroskopischen Formen des heiss gefällten Oxalates unterscheidet sich das Thorium bestimmt vom Cerium und Didym, mit welchen es in der Form des schwefelsauren Kaliumdoppelsalzes übereinkommt, nicht vom Lanthan (s. S. 45).

Fig. 108.



Thoriumoxalat.

Verwechselungen mit Calciumoxalat können bei heisser Fällung nicht vorkommen.

c. Thoriumkaliumsulfat.

Bringt man in einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Thoriumsulfat einen Krystall von Kaliumsulfat, so setzen sich

Fig. 109.



Thoriumkaliumsulfat.

Fig. 110.

Thoriumnatriumsulfat.

bald, besonders am Rande, kleine, farblose, hexagonale Täfelchen des Doppelsalzes ab. Sehr oft erscheinen die Krystalle bloss als kreisrunde Scheibchen; aus stärkeren Lösungen bilden sich kugelige Krystallgruppen mit Aggregatpolarisation (Fig. 109).

Diese Reaction unterscheidet das Thorium von den Metallen der Yttriumgruppe, mit welchen es in der Form des Oxalates theilweise übereinstimmt.

d. Thoriumnatriumsulfat.

Thoriumsulfat mit Natriumsulfat verdunstet giebt einen Rückstand, der aus kleinen, beiderseits gespitzten, prismatischen

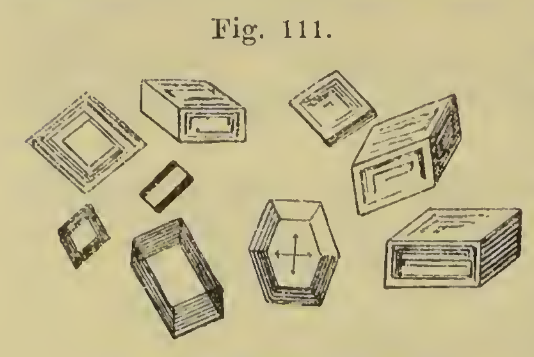
Krystallen besteht (Fig. 110, a. v. S.), den Formen des Ceriumnatriumsulfates nicht unähnlich. Sie löschen parallel ihrer Längsaxe aus.

§. 42. Titan.

a. Phosphorsaures Titansäure-Natron.

Setzt man eine mit Titaneisen oder Rutil gesättigte Phosphorsalzperle hinreichend lange der äusseren Löthrohrflamme aus und drückt sie schliesslich, so lange sie noch flüssig ist, rasch platt, was am einfachsten auf der Fläche eines kleinen Ambosses mit dem oberen flachen Ende des Löthrohres geschehen kann, so wird es leicht, die in dem Glasflusse entstandenen Krystalle von Phosphorsäure - Titansäure - Natron unter dem Mikroskop zu beobachten. Es sind kleine, rhomboëderähnliche oder sechsseitig-tafelförmige, wahrscheinlich monokline Formen (Fig. 111). Aus Sphen und Perowskit ist die Verbindung schwierig darzustellen.

Fig. 111.



Titansäure-Natrium-Phosphat.

Die Reaction kann übrigens den Werth eines mikrochemischen Nachweises nicht beanspruchen, weil man dazu immerhin erheblicher Mengen der Probesubstanz bedarf. Mit weit geringeren Mengen Rutil oder Titaneisen lässt sich in der Reductionsflamme die charakteristisch violblaue Färbung des Phosphorsalzglases hervorbringen.

b. Titanfluornatrium, $TiNa_2F_6$.

Die Entstehung dieses Salzes, welches mit dem Kieselfluornatrium vollständig isomorph ist, bildet eine sehr empfindliche Methode zum Nachweise des Titans, wenn man die Sicherheit hat, dass die zu untersuchende Substanz kein Silicium enthält. Leider ist das wohl nur selten der Fall. Man verfährt in folgender Art — z. B. bei Rutil, Brookit, Anatas u. s. w.: Man schmilzt eine minimale Menge der zu prüfenden Substanz am Platindraht mit einem Korn Fluornatrium zusammen, pulvert das Schmelz-

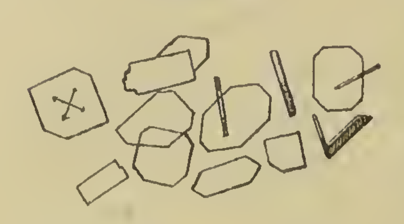
product, laugt es mit Wasser aus (ohne zu erwärmen) und dampft den Rückstand, um allenfalls entstandenes Natriumcarbonat vollständig zu zerstören, mit einem Tropfen Fluorwasserstoff in der Platinschale ab. Hierauf löst man denselben in einer zureichenden Menge heissen Wassers und bringt einen Tropfen der klaren Lösung auf ein Objectglas. Mit der fortschreitenden Verdunstung bilden sich die charakteristischen hexagonalen Prismen mit ihren stumpfpyramidalen Endigungen in grosser Zahl und Deutlichkeit (vergl. Fig. 79, §. 27 a). Wenn das Schmelzproduct nicht genügend mit kaltem Wasser ausgezogen war, bleibt nach dem Abdampfen mit Fluorwasserstoffsäure etwas Fluorwasserstoff-Fluornatrium, $NaHF_2$, zurück, welches beim Verdunsten in scharfen Rhomboëdern sich abscheidet.

c. **Titanfluorkalium**, $TiK_2F_6 + H_2O$.

Dieses in kaltem Wasser schwer lösliche Doppelsalz (bei 14° löst sich beiläufig 1 Theil in 100 Wasser) ist allerdings nicht so leicht zu erhalten wie das Natriumdoppelsalz, kann aber mit dem Kieselfluorkalium nicht verwechselt werden, da es wegen seines Wassergehaltes anders krystallisirt. Am sichersten lässt es sich aus ganz geringen Mengen Rutil, Sphen etc. in folgender Weise darstellen. Man schmilzt das Pulver der Probe mit der etwa 10- bis 20fachen Menge Fluorkalium am Platindraht (man erhält eine in der Hitze ganz klare Perle, die beim Erkalten gelblich emailweiss wird), behandelt das Schmelzproduct mit kaltem Wasser, entfernt die Lösung durch Decantiren und Absaugen vermittelst Filtrirpapier, löst den weissen Rückstand in einer eben zulänglichen Menge Fluorwasserstoffsäure, verdünnt ausreichend mit Wasser und setzt in ganz kleinen Partien wässeriges Kali so lange hinzu, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet, ohne dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Meistens besteht der Niederschlag schon aus gut erkennbaren Krystallen von Titanfluorkalium; sollte das nicht der Fall sein, so fügt man noch einen Tropfen Wasser hinzu und erwärmt, bis sich der Niederschlag ganz oder grösstentheils wieder gelöst hat. (Bei Anwendung von Sphen, Perowskit bleibt immer ein flockiger Rückstand von Fluorcalcium.) In einem auf ein Objectglas gebrachten Tropfen der Lösung zeigen sich bei fortschreitendem Verdunsten allmälig die äusserst dünnen und deshalb nur schwach polarisirenden monoklinen Krystalle von Titanfluorkalium.

Sie repräsentiren vorherrschend die Combination $0P . \infty P$ und erscheinen, da der Prismenwinkel $91^0 6'$, der ebene Basiswinkel $90^0 26'$ misst, als annähernd quadratische und rectanguläre Blättchen, deren Ecken aber meistens durch die beiden Flächenpaare $\infty \breve{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$ abgestumpft sind (Fig. 112). Man könnte sie deshalb für tesseral oder tetragonal ansehen; allein an einzelnen dickeren Lamellen lässt sich ihre, wenn auch schwache Polarisation erkennen, besonders wenn die Blättchen senkrecht auf dem Objectglase stehen; die Auslöschungsrichtungen auf der Ebene der Blättchen liegen diagonal. Einzelne rectanguläre und quadratische Tafeln stellen, wie ihr Verhalten im polarisirten Lichte zeigt, die Combination $0P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$ dar, tafelförmig nach $0P$.

Fig. 112.



Titanfluorkalium.

Wendet man Sphen oder Perowskit zu dem Versuche an, so erhält man neben den minder deutlichen Krystallen desselben Salzes auch eine grössere Menge gekrümmter haarförmiger Krystalliten von starker Polarisation, welche vielleicht dem Calciumdoppelsalze angehören.

§. 43. **Uran.**

Für das Uran besitzt man eine vortreffliche mikroskopische Reaction in der Bildung des essigsauren Uranylnatriums. Man zersetzt die zu untersuchende Substanz durch Erhitzen in wenig Salpetersäure, dampft ab bis nahe zur Trockniss, verdünnt die Lösung mit etwas Wasser und fügt einen Ueberschuss von Natriumcarbonat hinzu, in welchem das Uranylnatriumcarbonat löslich ist. Ein Tropfen der gelben Lösung auf dem Objectglase

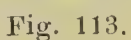
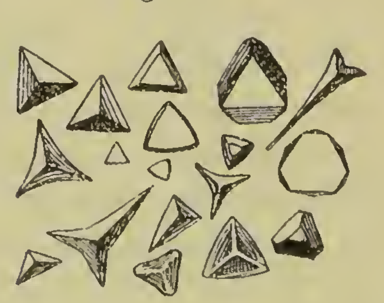
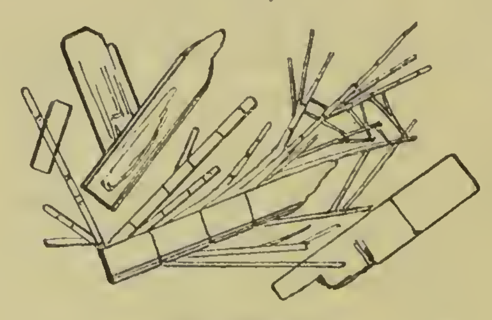


Fig. 113.



Uranylnatriumacetat.

Fig. 114.



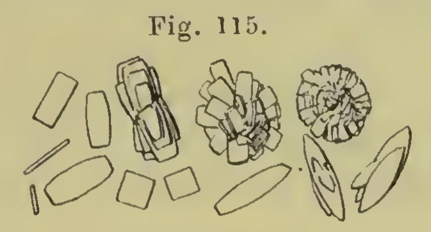
Uranylacetat.

mit einem Tropfen Eisessig versetzt, liefert nach kurzer Zeit die blassgelben Tetraëder des essigsauren Uranylnatriums (Fig. 113); bei weiterem Verdunsten erscheinen auch die monoklinen Krystalle des essigsauren Natriums (s. o. §. 27 i und Fig. 84).

In den Fällen, in welchen man sich der Bildung des Natriumdoppelsalzes zum Nachweise von Natrium (s. o.) bedient, können beim Verdunsten auch die rhombischen Krystalle des Uranylacetats auftreten, dessen Formen in Fig. 114 dargestellt sind.

Versetzt man einen Tropfen verdünnter, nicht zu saurer Lösung eines Uransalzes auf dem Objectglase mit Oxalsäure, so bilden sich nach einiger Zeit und im Verlaufe des Verdunstens dünne, rectangnläre oder quadratische Lamellen eines Oxalates (Fig. 115), welche eine blassgelbe Farbe besitzen, parallel zu den Seiten auslöschen und durch sehr lebhafte Polarisationserscheinungen charakterisirt sind. Sie gehören dem rhombischen Krystallsystem an. Krystalle, welche auf der hohen Kante stehen, löschen ebenfalls parallel den Seiten aus. Von den normal ausgebildeten Krystallen, welche dem Eisenoxyduloxalat[1]) nicht unähnlich sind, finden sich Uebergänge zu blattförmigen Lamellen; im Verlaufe der Abscheidung des Salzes bilden sich fächerförmige und kugelige Aggregate.

Fig. 115.



Uranyloxalat.

§. 44. **Vanadium.**

Bei der geringen Menge, in welcher die Vanadiumverbindungen im Mineralreiche vorkommen, kann eine mikroskopische Reaction auf Vanadinsäure bisweilen erwünscht sein. Eine solche wird durch die Krystallisation des metavanadinsauren Ammoniums gegeben; für controlirende Versuche eignet sich das Kalium- und Thalliumsalz; etwas weniger bezeichnend sind die Formen der Silbersalze.

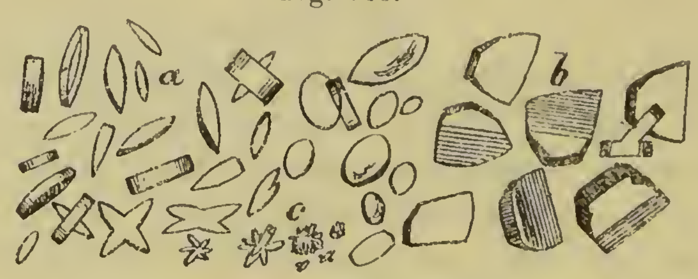
---

[1]) In Uranylnitratlösungen, welche durch Behandlung von Uranverbindungen mit starker, heisser Salpetersäure hergestellt sind, kann Eisen nur als Oxydsalz vorhanden sein und durch Oxalsäure nicht gefällt werden.

a. Metavanadinsaures Ammonium.

Zur Darstellung dieses in kaltem Wasser schwer löslichen Salzes aus den natürlichen Vanadinverbindungen schmilzt man die zu prüfende Substanz in der Platinschlinge oder auf einem Porzellanscherben mit der 10- bis 20fachen Menge Kaliumnitrat, dem etwas Soda zugesetzt werden kann, in guter Hitze (vor dem Löthrohre) rasch zusammen, laugt das Schmelzproduct mit einigen Tropfen Wasser aus, bringt einen Tropfen der Lösung auf das Objectglas und legt in die Mitte desselben ein Kryställchen von Salmiak. Während sich letzteres auflöst, setzen sich zahlreiche kleine farblose Krystalle von Ammoniummetavanadinat ab. Die kleinsten derselben sind gewöhnlich wetzsteinförmig mit zwei gewölbten und zwei parallelen ebenen Flächen (Fig. 116 a). Grössere Krystalle erscheinen in elliptischen Um-


Fig. 116.



Ammoniummetavanadinat.

rissen oder in der Form eines breiten Beiles (Fig. 116 b). Die Auslöschungsrichtungen liegen den Symmetrieebenen der Formen parallel; das Polarisationsvermögen ist ziemlich gross.

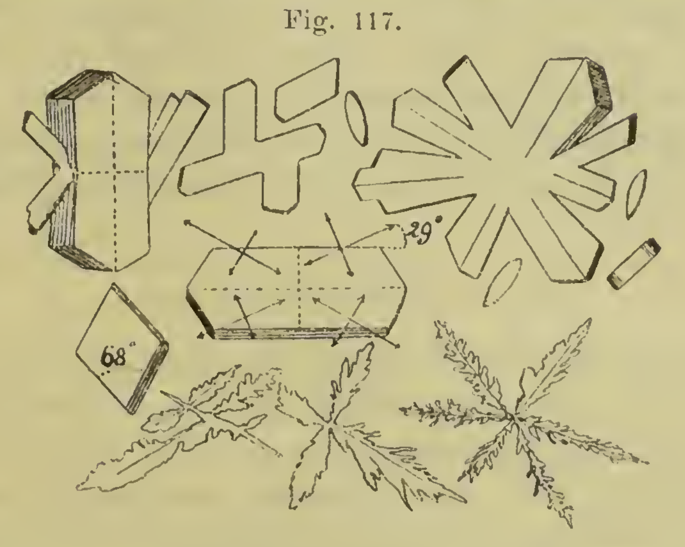
Löst man die Krystalle auf, indem man einen Tropfen Wasser zugiebt und das Objectglas erwärmt, so krystallisirt beim Verdunsten ein Theil des Salzes in Krystallen von gelber Farbe und anderen Formen aus[1]). Vorherrschend erscheinen flache Prismen mit stumpfdomatischen Enden, seltener durch eine annähernd rechtwinkelig zur Prismenaxe liegende Fläche abgeschlossen (Fig. 117). Die ersten Formen erweisen sich im polarisirten Lichte meist als Zwillinge oder Vierlinge; eine Auslöschungsrichtung der einzelnen Individuen schneidet die Prismenkante unter ca. 29°. Die Auslöschungsrichtung der rectangulären Prismen liegt der Prismenaxe parallel.

---

[1]) Welcher Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Ammoniumvanadinate besteht, ist bis jetzt nicht ermittelt.

Die grössten Prismen bilden sich in der Regel zuerst am Rande der erkaltenden Lösung; nach innen zu findet man auch

Fig. 117.



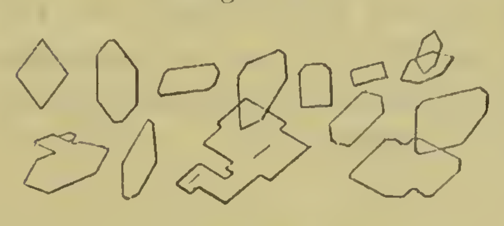
Gelbes Ammoniumvanadinat.

sternförmige und gefiederte Aggregate. Splitterchen Vanadinit von 1 mg Gewicht reichen aus, um nicht nur diese Erscheinungen vollkommen deutlich erkennen, sondern auch um die folgenden Reactionen anstellen zu lassen.

b. Kaliumdivanadinat.

Wenn man die durch Schmelzen von Vanadiumverbindungen mit Salpeter gewonnene Masse mit Wasser auslaugt, erhält man eine alkalisch reagirende Lösung, da beim Schmelzen vor dem Löthrohre ein Theil des Salpeters in Kaliumcarbonat sich umwandelt. Bei vorsichtiger Neutralisation derselben mit Salpetersäure nimmt sie eine gelbe Farbe an, was selbst bei dem Versuche auf dem Objectglase deutlich wahrzunehmen ist. Dabei bildet sich Kaliumdivanadinat, $K_2O(V_2O_5)_2 + 4H_2O$. Lässt man den Tropfen auf dem Objectglase verdunsten, so erscheinen bald — vorherrschend am Rande des Tropfens — neben den farblosen Krystallen von Kaliumnitrat (vergl. Fig. 40) die dünnen aber scharfbegrenzten Täfelchen des Vanadinats. Sie sind durchsichtig, von gelber Farbe und lassen sich auf eine rhombische Basis mit einem spitzen ebenen Winkel von beiläufig 77° beziehen (Fig. 118).

Fig. 118.



Kaliumdivanadinat.

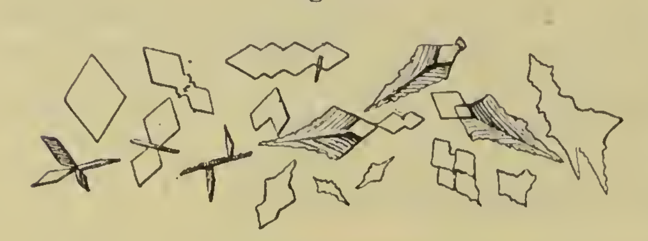
Die stumpfen Ecken des Rhombus sind gewöhnlich abgestumpft, nicht selten auch die spitzen; manchmal walten die abstumpfenden Flächenpaare so sehr vor, dass quadratische oder rectanguläre Tafeln entstehen. Die Krystalle polarisiren lebhaft und löschen parallel den Diagonalen des Rhombus aus.

Das Salz löst sich in kaltem Wasser etwas schwierig, leicht bei 60 bis 70⁰; in der Siedhitze erleidet die Lösung Zersetzungen.

c. Thalliumvanadinat.

Ein schwer lösliches, in seiner Zusammensetzung noch nicht näher untersuchtes[1]), aber durch seine Farbe und Krystallform gut charakterisirtes Thalliumvanadinat erhält man, wenn man zu einem Tropfen der wie vorher dargestellten Lösung von Kaliumdivanadinat allmälig eine geringe Menge Thalliumsulfat bringt. Der gelbe Niederschlag, welcher sich bildet, besteht theils aus einem feinen Pulver, theils aus sehr kleinen und grösseren Täfelchen von rhombischen Umrissen und schön gelber Farbe, welche im Habitus den Krystallen des Kaliumdivanadinats ähnlich sind (Fig. 119); der spitze ebene Winkel der Rhombenfläche von 68⁰ unterscheidet sie vom Kaliumsalz. Sie polarisiren lebhaft und löschen nach den Diagonalen aus. Verwachsungen mehrerer Krystalle nach dem Brachypinakoid, unregelmässige Gruppirungen und Verzerrungen derselben nach der Makrodiagonale sind häufig.

Fig. 119.



Thalliumvanadinat.

d. Silbervanadinate.

Wenn man den wässrigen Auszug des nach a. erhaltenen Schmelzproductes mit Silbernitrat versetzt, ohne ihn vorher mit Salpetersäure zu neutralisiren, erhält man einen käsigen lichtgelben Niederschlag, welcher dem Orthophosphat des Silbers sehr

[1]) Der Farbe und den Entstehungsbedingungen nach ist das Salz vielleicht Carnelly's Thalliumpyrovanadinat, $Tl_4V_2O_7$. Vergl. Ann. Pharm. **166**, 155.

ähnlich ist, unter dem Mikroskop aber keine bestimmten Formen erkennen lässt. Längere Zeit der Luft ausgesetzt wird er dunkler und zeigt endlich eine lederbraune Farbe. Dazwischen liegen zahlreiche lange, dünne Nadeln einer farblosen, in Wasser löslichen Verbindung. Lässt man den Tropfen, in welchem man die Reaction vorgenommen, eintrocknen und wäscht dann den Niederschlag aus, indem man das Objectglas aufrecht in einem Gefässe mit Wasser stehen lässt, so bleibt nur das Silbersalz zurück. Dasselbe löst sich nach dem Trocknen leicht in einem Tropfen Ammoniak; beim Verdunsten scheidet es sich in undeutlichen kugeligen Krystallen von blass bräunlichgelber Farbe wieder ab, welche durchsichtig sind und keine oder nur eine sehr schwache Polarisation zeigen.


Fig. 120.


Silbervanadinat.

Die nach b. erhaltene Lösung von Kaliumdivanadinat giebt mit möglichst neutralem Silbernitrat einen gelben Niederschlag, dessen Farbe sich um so mehr dem Orangeroth nähert, je genauer die Lösung vorher neutralisirt worden. Dessenungeachtet scheint der Niederschlag immer noch ein Gemenge zu sein, wahrscheinlich aus ortho- und pyrovanadinsaurem Silber. Er ist der Hauptmasse nach feinpulverig, fast käsig; in der Randzone finden sich aber stets Krystallbildungen von ziemlich gleichbleibenden Formen. Es sind theils schmale, beiderseits zugespitzte Lamellen (Fig. 120), oft zu x-förmigen, häufiger zu unregelmässig gruppirten Flocken vereinigt; daneben finden sich als besonders charakteristische Formen viergliedrige oder auch dreigliedrige, blattähnliche Skelette, welche durch Uebergangsformen mit den erst beschriebenen zusammenhängen. Alle diese Krystalle zeigen im durchfallenden Lichte eine honiggelbe Farbe und deutliche Polarisation; sie löschen nach den Symmetrielinien aus. Das Salz ist in Wasser unlöslich und lässt sich ebenso auswaschen wie das vorher beschriebene. Durch Salzsäure wird es unter Beibehaltung der Form trübe, bräunlichgrau und isotrop. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst es sich in Ammoniak, jedoch etwas schwierig. Dabei erfährt es eine Zersetzung; denn beim Verdunsten scheidet sich in der Mitte des Tropfens eine bräunlichgraue, flockige Masse, am Saume desselben jedoch ein krystallisirtes Salz ab, welches in Farbe, Form und optischem

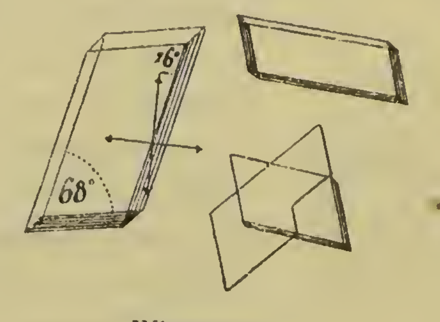
Verhalten mit dem unter a. beschriebenen gelben Ammoniumvanadinat vollständig übereinstimmt.

§. 45. Wismut.

a. Wismutnitrat.

Aus Lösungen von Wismut oder wismutreichen Verbindungen in starker Salpetersäure (specif. Gew. = 1,3), welche in der Wärme ziemlich weit concentrirt worden, scheiden sich beim Erkalten und Verdunsten eines Tropfens auf dem Objectglase gewöhnlich scharfgebildete, klare Tafeln von Wismutnitrat, BiN_3O_9, ab (Fig. 121). Der ebene spitze Winkel derselben beträgt an-

Fig. 121.



Wismutnitrat.

nähernd 68°; eine Auslöschungsrichtung bildet mit der einen (gewöhnlich längeren) Seite der Tafeln den Winkel von 26°.

b. Basisches Wismutnitrat.

In concentrirten, nicht allzu sauren Lösungen von Wismutnitrat bilden sich bei Zusatz von Wasser weisse Niederschläge, welche je nach der Menge der vorhandenen freien Salpetersäure und des Wassers verschiedenen basischen Nitraten des Wismut angehören. Ein vorausgehender Zusatz von Weinsäure verhindert die Fällung nicht, wohl aber ein allzugrosser Ueberschuss von Salpetersäure.

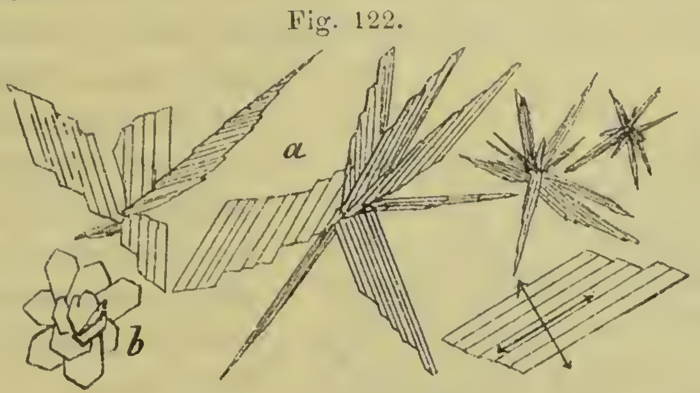
Das am leichtesten zu erhaltende Salz $Bi(HO)_2 . NO_3$ ist krystallisirt und bildet gewöhnlich unregelmässig angeordnete, sternförmige Aggregate, welche aus grossen, dünnen Blättern von schwachem Polarisationsvermögen zusammengesetzt sind (Fig. 122 a). Die einzelnen Krystalllamellen sind durch eine feine

Parallelstreifung charakterisirt. In ihren übrigens ziemlich unregelmässigen Umrissen macht sich ein oft wiederholter stumpfer Winkel von ca. 120° bemerklich; die eine Seite desselben entspricht in ihrer Lage der charakteristischen Parallelstreifung der Platten. In derselben Richtung liegt auch eine Auslöschung.

Bisweilen kommen neben diesem Salze kleine Haufwerke von anscheinend hexagonalen Täfelchen vor (Fig. 122 b).

Ausser diesem Salze ist auch ein amorpher, flockiger Niederschlag oft zu beobachten, welcher weiter kein mikroskopisches Interesse bietet.

Fig. 122.



Basisches Wismutnitrat.

Die basischen Wismutnitrate sind in viel Wasser löslich. Diese Lösung giebt mit Jodkalium einen röthlichschwarzen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop nur kleine opake Körnchen von unbestimmter Form erkennen lässt. Im Ueberschuss von Jodkalium löst er sich mit tiefgelber Farbe auf.

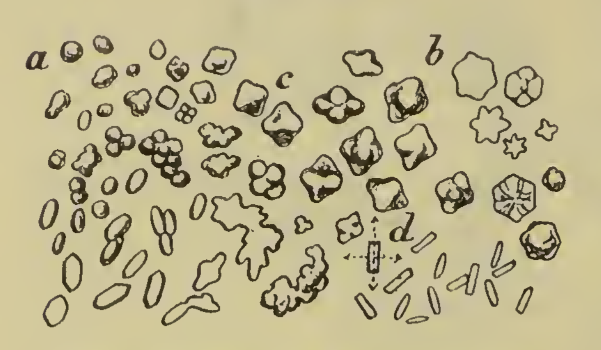
Die Reaction mittelst der basischen Wismutnitrate ist im Allgemeinen für mikroskopische Untersuchungen etwas unsicher, weil man es bei geringen Substanzmengen nicht in der Hand hat, die für die Bildung des krystallisirten Salzes nöthigen Verhältnisse zwischen Metall, Säure und Wasser zu reguliren. Hat man das krystallisirte Salz erhalten, dann reichen allerdings seine Eigenschaften vollkommen für den Nachweis von Wismut aus; wenn man aber nur die amorphen, flockigen Niederschläge beobachten kann, ist eine weitere Reaction wünschenswerth. Eine solche gewährt die Bildung des Wismutarseniats (s. u.).

Die auf der Bildung von Wismutoxychlorid durch Zusatz von Chlornatrium und Wasser zu einer Wismutnitratlösung beruhende Reaction ist wegen der vollständigen Unlöslichkeit des Wismutoxychlorides noch empfindlicher als die vorher beschriebene; allein das Product ist stets amorph und für den mikroskopischen Nachweis des Wismuts nicht recht geeignet.

d. Wismutarseniat.

Wenn man eine, freie Salpetersäure enthaltende Lösung von Wismutnitrat mit wässriger Arsensäure oder arsensaurem Alkali versetzt, bildet sich sofort ein weisser, feinpulvriger Niederschlag von Wismutarseniat $(BiAsO_4)_2 + H_2O$. Nimmt man die Reaction auf dem Objectglase in der Weise vor, dass man den Tropfen der Wismutlösung neben den der Arsensäure setzt und beide durch einen feinen Leinenfaden in Verbindung bringt, so bildet sich, besonders in dem Tropfen der Wismutlösung, ein Niederschlag von sehr kleinen Krystallkörnern, welche zwar nur sehr selten einfache Formen erkennen lassen, allein doch so viel Charakteristisches und einen so gleichbleibenden Habitus zeigen, dass sie die Grundlage einer brauchbaren mikroskopischen Reaction bilden. Die Mehrzahl der Körner erscheinen als Kügelchen, deren Durchmesser selten 0,003 mm übersteigt (Fig. 123 a). Sie sind Aggregate und polarisiren lebhaft, aber nicht einheitlich. Seltener sind ellipsoidische Krystalliten von einheitlicher Polarisation; bei diesen liegen die Auslöschungsrichtungen parallel den Symmetrielinien.

Fig. 123.



Wismutarseniat und Wismutphosphat.

Manche der Kügelchen nähern sich in ihren Umrissen einem regelmässigen Sechseck oder einem sechsgliedrigen Sternchen (Fig. 123 b). Einzelne derselben bleiben zwischen gekreuzten Nicols bei jeder Drehung dunkel. Besonders charakteristisch sind Bildungen, welche wie abgerundete Pyramidenskelette von oktaëderähnlichen Verhältnissen aussehen (Fig. 123 c). Bei der Kleinheit der Krystalle, welche zur Anwendung starker Vergrösserungen (600 : 1) nöthigt, gewährt die Untersuchung derselben im polarisirten Lichte um so weniger sichere Aufschlüsse über ihren krystallographischen Charakter, als sie ungeachtet ihrer scheinbaren Einfachheit doch Aggregatpolarisation zeigen. Die kugelförmigen und ellipsoidischen Körper schliessen sich oft zu unregelmässigen Gruppen an einander.

Neben dem krystallinischen Arseniat finden sich trübe Flocken einer amorphen Verbindung und zwar vorherrschend

auf der Seite des Arsensäuretropfens. Versuchsreihen haben ergeben, dass bei sehr geringer Menge von Wismutlösung und grossem Ueberschuss von Arsensäure der flockige Niederschlag vorwiegt; dass er untergeordnet bleibt bei vorherrschender Wismutlösung, besonders wenn dieselbe reichlich mit Salpetersäure versetzt ist [1]). Es bleibt für das Resultat ziemlich gleichgültig, ob man Arsensäure oder arsensaures Alkali zur Fällung verwendet.

Beim Auflösen des käuflichen, in der Regel arsenhaltigen Wismutmetalles in starker Salpetersäure (specif. Gew. 1,2) und Einengen der Lösung bildet sich gewöhnlich ein schmutzigweisser Absatz, welcher, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, fast ganz aus diesem Arseniat besteht.

Die Reaction ist besonders deshalb sehr brauchbar, weil die gewöhnlich mit Wismut zusammen vorkommenden Schwermetalle Kobalt, Nickel, Blei, Silber, Kupfer keine in Salpetersäure unlöslichen Arseniate bilden.

Phosphorsäure und phosphorsaure Alkalien bringen in verdünnten Lösungen von Wismutnitrat ähnliche Niederschläge hervor, die jedoch in Salpetersäure leichter löslich sind als das Arseniat. Dabei entstehen neben den kugligen Formen auch sehr kleine, nach der Längsaxe auslöschende klare Prismen von nicht näher bestimmbaren Verhältnissen (Fig. 123 d).

§. 46. **Wolfram.**

Das Wolfram bildet als Wolframsäure mit basischen Oxyden eine grosse Zahl gut krystallisirbarer Verbindungen, von welchen sich das Ammonium-, Baryum- und Calciumwolframiat am besten für einen mikroskopischen Nachweis des Metalles eignen. Die genannten Salze sind einerseits leicht aus allen Wolframverbindungen, namentlich den in der Natur häufiger vorkommenden, herzustellen; andererseits zeichnen sie sich durch Formbeständigkeit ihrer Mikrokrystalle aus. In letzterer Beziehung nimmt das Ammoniumwolframiat die erste Stelle ein. Empfindlicher sind die Methoden, welche auf der Bildung des Baryum- und Calcium-

---

[1]) Die besten Verhältnisse für die Darstellung des Präparates sind folgende: Ein Tropfen einer Wismutlösung, welche in 100 ccm 1 g Wismut enthält; dazu gleich viel Salpetersäure von 1,18. Die Lösung der Arsensäure oder des arsensauren Kaliums wird hergestellt durch Sättigung bei Zimmertemperatur.

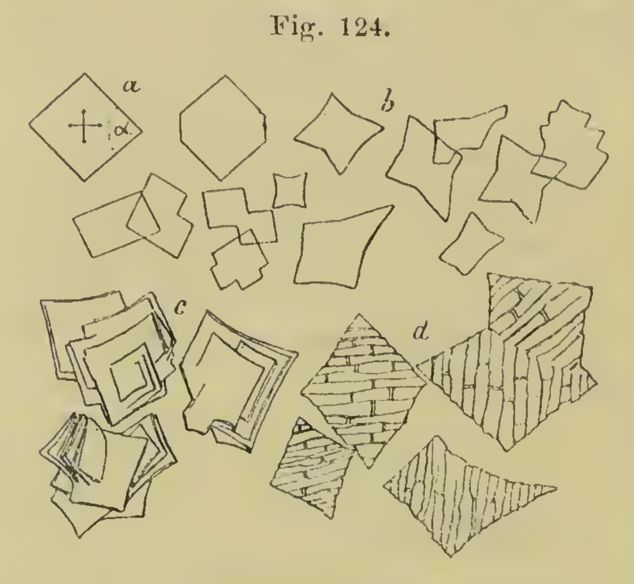
wolframiates beruhen, deshalb, weil die betreffenden Salze in Wasser vollständig unlöslich sind; sie empfehlen sich auch durch den geringeren Zeitaufwand, welchen ihre Ausführung erfordert.

Für Wolframit sind die Methoden b. und c. vorzuziehen; für Scheelit die Methode a., für Stolzit ($PbWO_4$) die Methode a. unter Anwendung concentrirter Schwefelsäure; Wolframsäure selbst nach a. oder nach b. und c.

a. Ammoniumwolframiat.

Zur Darstellung dieses Salzes aus den natürlichen Wolframverbindungen werden dieselben als sehr feines Pulver mit starker Salpetersalzsäure (4 Theile rauchende Salzsäure auf 1 Theil Salpetersäure vom specif. Gew. 1,4) zur Trockniss verdampft[1]), der Rückstand mit warmem Wasser ausgelaugt und endlich mit ein paar Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit ausgezogen [2]).

Fig. 124.



Ammoniumwolframiat.

Bei dem Verdunsten eines Tropfens der ammoniakalischen Lösung auf dem Objectglase bleibt stets ein und dasselbe Ammoniumsalz der Wolframsäure in Krystallen zurück. Diese erscheinen als farblose, dünne, aber scharf entwickelte Täfelchen von rhombischen Umrissen mit einem charakteristischen, spitzen ebenen Winkel α von 86° (Fig. 124 a). Bisweilen findet sich eine Abstumpfung der spitzen Ecken des Rhombus. Durch Einbuchtung der Seiten bilden sich Zerrformen wie Fig. 124 b, durch beschleunigte Abscheidung aus reichhaltigen Lösungen Aggregate (Fig. 124 c), in welchen die einfachen Formen ziemlich leicht sich wiedererkennen lassen.

---

[1]) Bei Wolframit empfiehlt sich ein wiederholtes Abrauchen mit Königswasser; für Scheelit und Stolzit reicht die Behandlung mit Salpetersäure aus. Uebrigens führt bei allen auch ein Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure zum Ziel.

[2]) Bei geringen Substanzmengen kann man, um Verluste durch das Auswaschen mit Wasser zu vermeiden, unmittelbar auf das Abrauchen die Behandlung mit Ammoniak folgen lassen.

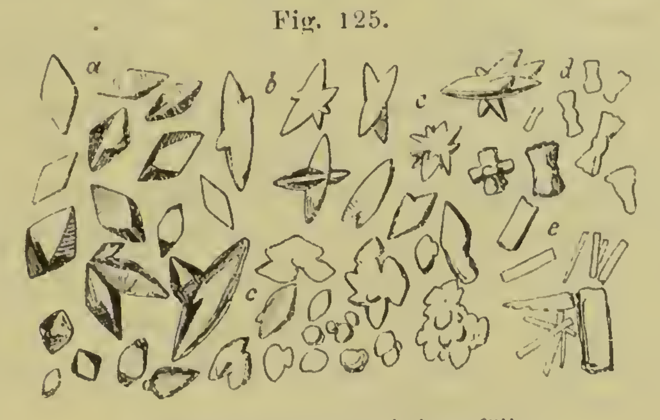
Die Auslöschungsrichtungen der nur schwach polarisirenden Krystalle liegen den Diagonalen des Rhombus annähernd parallel. Die Krystalle gehören wahrscheinlich dem von Marignac als triklin beschriebenen Salze $3(NH_4)_2O, 7WO_3, 6H_2O$ an; wenigstens bildet sich letzteres vorherrschend unter gleichen Umständen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Salzes bei stärkerer Erhitzung. Zu diesem Zwecke lässt man einen Tropfen der Lösung auf einem Deckgläschen verdunsten, legt dasselbe hierauf auf ein Platinblech und erhitzt letzteres bis zum schwachen Glühen. Die Krystalle des zersetzten Salzes erscheinen nachher grünlichblau, einfachbrechend und von zahlreichen Rissen durchzogen, welche vorherrschend in der Richtung der kürzeren Diagonale verlaufen (Fig. 124 d).

b. Baryumwolframiat.

Zur Darstellung der Mikrokrystalle dieser Verbindung verfährt man wie folgt: Man schmilzt das Pulver der zu prüfenden

Fig. 125.



Baryumwolframiat, kalt gefällt.

Substanz mit dem 15- bis 20fachen Volum reinen, namentlich kohlensäurefreien Kalium-, oder noch besser Natriumnitrats in einem nicht zu dünnwandigen Glaskölbchen, wobei man die Erhitzung rasch bis zu mässiger Rothgluth treibt, laugt das erkaltete Schmelzproduct, welches neben Alkalinitrat normales Alkaliwolframiat enthält, mit einigen Tropfen Wasser aus und lässt mit einem Tropfen der Lösung auf dem Objectglase eine verdünnte Lösung von Baryumnitrat allmälig sich vermischen. Dabei bildet sich ein Niederschlag von Baryumwolframiat, welcher aus kleinen, farblosen, lebhaft glänzenden Krystallen vom Habitus einer spitzen rhombischen Pyramide oder Tafel besteht

[Fig. 125 a (a. v. S.)], die nicht selten mit einander zwillingsartig verbunden (Fig. 125 b) oder zu Gruppen verwachsen sind. Bei minder vollkommener Entwickelung erscheinen die Krystalle als spindelförmige Gebilde, welche bisweilen an gewisse Zerrformen des Kieselfluorbaryums und Strontiumsulfates erinnern. Endlich lassen sich Uebergänge aus diesen Formen bis zu kugel- und eiförmigen Krystalliten verfolgen (Fig. 125 c).

Das Polarisationsvermögen der Krystalle ist so schwach, dass man sie leicht für isotrop halten könnte. Allein bei genauer Beobachtung findet man doch eine schwache Doppelbrechung und Auslöschungsrichtungen, welche den Symmetrielinien der Formen parallel liegen. Es bleibt noch festzustellen, welchem Salze die Krystalle angehören. Scheibler[1]) stellte ein Baryumsalz der Wolframsäure $2\,Ba\,W\,O_4 . H_2O$ her, welches nach seiner Angabe in mikroskopischen, gestreckten Oktaëdern krystallisirt und es liegt nahe, an die Identität beider Verbindungen zu denken, obwohl sie auf verschiedene Weise dargestellt sind. Das Salz ist in Wasser unlöslich und lässt sich auf dem Objectglase, ohne die Schärfe seiner Formen zu verlieren, auswaschen.

Neben diesen Krystallen treten bisweilen doppelkeulenförmige und garbenförmige Gebilde von gleicher optischer Beschaffenheit auf (Fig. 125 d), welche wahrscheinlich demselben Salze angehören.

Hier und da bilden sich gleichzeitig prismatische Krystalle (Fig. 125 e), theils isolirt, theils zu Gruppen verwachsen, welche sicher einem Wolframiat von anderer Zusammensetzung angehören. Sie besitzen ein ziemlich starkes Polarisationsvermögen, löschen parallel und normal zur Prismenaxe aus und sind in Wasser etwas löslich, da sie beim Auswaschen eine rauhe und zerfressene Oberfläche erhalten.

Endlich erscheint nicht selten ein Theil des Niederschlages als äusserst feines Krystallpulver oder als feinflockige Masse, besonders wenn man mit zu reichhaltigen Lösungen operirt.

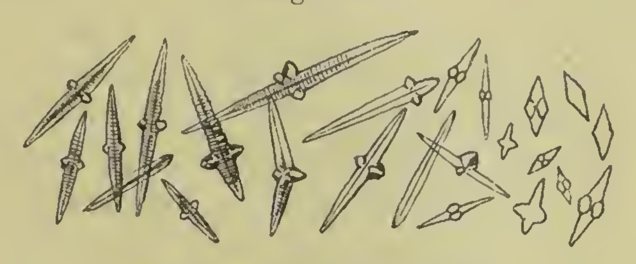
Der Zeitaufwand für die Reaction lässt sich wesentlich dadurch vermindern, dass man die Fällung in der Siedehitze vornimmt. Das Objectglas mit einem Tropfen der Lösung von Alkaliwolframiat wird, auf einer Blechplatte liegend, bis zum Rauchen erhitzt und hierauf ein Tröpfchen Baryumnitrat zugefügt. Dabei bildet sich sofort ein Krystallniederschlag, dessen Formen zum Theil mit den vorherbeschriebenen vollkommen

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 83, 237.

übereinstimmen. Die Hauptmasse des Niederschlages erscheint jedoch oft in langgezogenen Krystallspindeln, welche in der Mitte in der Regel eine kleine Verdickung zeigen, gebildet durch kleine, beiderseits symmetrisch angesetzte Knäufe oder Krystallrudimente; nicht selten sind sie auch quergerippt und schwach gezähnt, etwa wie manche Ausbildungsformen des Baryumsulfates (Fig. 2), mit welchen sie im Habitus, abgesehen von der x-förmigen Entwickelung, eine gewisse Aehnlichkeit zeigen (Fig. 126).

Fig. 126.



Baryumwolframiat, heiss gefällt.

In der Regel bleiben die Krystalle bei heisser Fällung viel kleiner als bei kalter.

Aehnliche Formen wie das kalt gefällte Baryumwolframiat zeigt der Niederschlag, welchen man in der Hitze durch Strontiumnitrat hervorbringt. Doch bleiben die Krystalle dieser Verbindung meist viel kleiner als die des Baryumsalzes. Bei kalter Fällung bilden sich nur kuglige oder scheibenförmige Aggregate mit den Polarisationserscheinungen, welche radialfaserige Bildungen zeigen.

Das Baryumwolframiat ist in Salzsäure in der Kälte unlöslich. Beim Erwärmen wird es zersetzt, indem sich gelbe Wolframsäure, zum Theil als Pseudomorphose nach Baryumwolframiat abscheidet.

c. Calciumwolframiat.

Wenn man die wässerige verdünnte Lösung des Alkaliwolframiates, welche in der Weise, wie oben unter b. beschrieben ist, aus den natürlichen Wolframverbindungen gewonnen wird, auf dem Objectglase mit einer verdünnten Lösung von Calciumnitrat zusammentreten lässt, bildet sich ein in Wasser und Essigsäure unlöslicher weisser Niederschlag von Calciumwolframiat, welcher manchmal in deutlichen Krystallen, meistens aber in kugligen und sphäroidischen Gebilden auftritt. Die Krystalle gehören dem tetragonalen System an und erscheinen als kleine,

würfelähnliche, manchmal an den Enden durch eine Pyramide zugespitzte Prismen mit schwacher Doppelbrechung (Fig. 127). Sie sind in der Regel sehr klein und machen zur deutlichen Erkennung Vergrösserungen von mindestens 300 : 1 nothwendig. Die kugligen Formen zeigen, wenn sie gross genug sind, die Aggregatpolarisation radialfaseriger Gebilde.

Die Methode kann in Folge des Umstandes, dass man dabei die Bildung von deutlichen Mikrokrystallen nicht in der Gewalt hat, nur wenig befriedigen; sie lässt sich jedoch dadurch zu einer vorzüglichen Reaction gestalten, dass man die Fällung in der Siedehitze vornimmt. Dabei bilden sich stets Krystalle von sehr gleichbleibendem Habitus. Zu dem Zwecke empfiehlt es sich, das Objectglas mit dem Tropfen der Lösung von Alkaliwolframiat auf einer Blechplatte über der Gaslampe rasch so weit zu erhitzen, bis Dampfbläschen sich im Tropfen entwickeln und die Flüssigkeit zu rauchen beginnt. Nun setzt man mit Hülfe eines Glasstabes ein Tröpfchen einer verdünnten Lösung von Calciumnitrat zu, worauf der Niederschlag selbst bei weitgehender Verdünnung in wenig Secunden entsteht.

Fig. 127.



Calciumwolframiat, kalt gefällt.

Die Krystalle zeigen in der Regel nur geringe Formunterschiede und erscheinen bei normaler Entwickelung als kleine

Fig. 128.



Calciumwolframiat, heiss gefällt.

quadratische Prismen (Fig. 128 a), manchmal an den Enden verdickt, vorherrschend aber als eigenthümliche spindelförmige Gebilde (Fig. 128 b), welche durch Uebergangsformen mit kugligen und sphäroidischen Gestalten in Verbindungen stehen. Gewöhnlich treten alle diese Bildungen neben einander in einem Niederschlage auf. Nicht selten erscheinen kreuz- und x-förmige Verwachsungen zweier einfacher Krystalle, auch doppelt gegabelte Skelettformen (Fig. 128 c), seltener kugelig angeordnete Aggregate. Manche sehr kleine Krystalle stellen Würfelchen dar (Fig. 128 d), durch Abrundung der Kanten der Kugelform sich nähernd.

Die Krystalle lassen deutliche Doppelbrechung erkennen; die Auslöschungsrichtungen liegen parallel und senkrecht zur Prismenaxe.

Die Hauptmasse des Niederschlages haftet in der Regel so fest am Objectglase, dass ein Auswaschen desselben leicht zu bewerkstelligen ist, indem man das Objectglas geneigt in ein Schälchen mit destillirtem Wasser einstellt. Die Krystalle verlieren dabei nichts von ihrer Schärfe, ebensowenig, wenn man sie mit einem Tropfen von Essigsäure behandelt. Gegen Salzsäure verhält sich das Salz ähnlich wie das Baryumwolframiat.

Es bleibt noch zu ermitteln, welche Zusammensetzung der Niederschlag besitzt. Die Wahrscheinlichkeit liegt nahe, dass derselbe $CaWO_4$ (Scheelit) ist, mit dessen Formen die beobachteten Krystalle sich wohl vereinbaren lassen.

Eine Verbindung von ähnlicher aber minder deutlicher Krystallisation erhält man, wenn zur ursprünglichen Lösung des Alkaliwolframiates Magnesiumsulfat (bei gewöhnlicher Temperatur) zugesetzt wird. Doch ist das Salz in Wasser nicht unlöslich und verschwindet vollständig vom Objectglase, wenn man es wie das Calciumsalz auszuwaschen versucht [1]).

Auch mit Silbernitrat, Mercuronitrat, Bleinitrat und Thalliumsulfat bildet das Alkaliwolframiat in Wasser unlösliche Niederschläge, welche jedoch nur ausnahmsweise krystallisirt zu erhalten sind und deshalb für die mikroskopische Praxis geringe Bedeutung haben. — Es bleibt noch zu bemerken, dass die Lösung des Alkaliwolframiates durch Zusatz von Säuren, selbst Essigsäure, zersetzt wird, wobei sich weisses, flockiges Wolframsäurehydrat abscheidet. (Unterschied von den Molybdaten.)

Bekanntlich bildet Wolframit, mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme geschmolzen, ein rothbraunes Glas. Wendet man anstatt des Phosphorsalzes glasige, geschmolzene Phosphorsäure an, so erhält man ein nach dem Erkalten schön blaues Glas. Die Reaction ist sehr empfindlich und reicht aus, um ganz geringe Mengen von Wolframit zu erkennen.

Endlich mag noch erwähnt werden, dass feines Wolframitpulver sich in siedender concentrirter Schwefelsäure zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, welche beim Erkalten eine schön

---

[1]) Ullik beschrieb ein unter ähnlichen Bedingungen sich bildendes Magnesiumsalz von der Zusammensetzung $MgWO_4, 7H_2O$ (Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss. 56, 2, 152).

blaue Farbe annimmt. Durch Zusatz von Wasser wird aus der Lösung Wolframsäurehydrat als voluminöse weisse Masse abgeschieden, welche bei längerem Stehen oder beim Kochen in gelbe Wolframsäure übergeht.

§. 47. **Yttrium** (nebst Erbium).

a. Yttriumsulfat.

Zum ersten Nachweis des Yttriums lässt sich das leicht krystallisirbare monokline Sulfat $Y_2S_3O_{12} + 8H_2O$ benutzen, welches aus den meisten Yttriumverbindungen erhalten werden

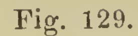
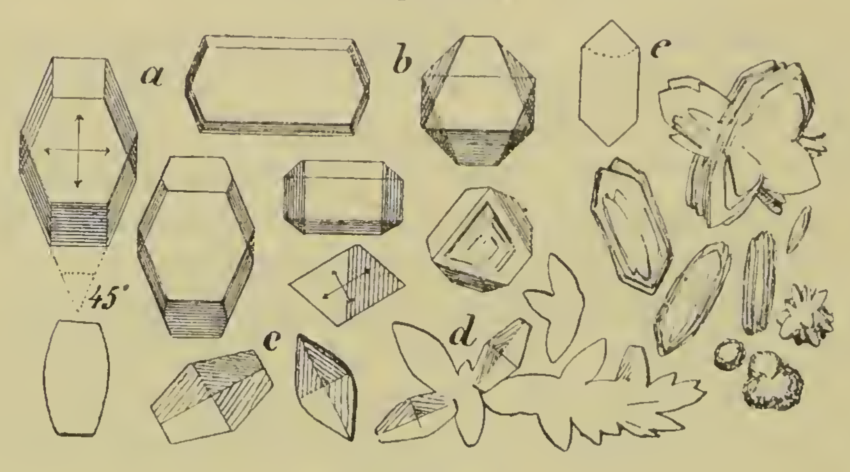


Fig. 129.



Yttriumsulfat.

kann, wenn man das feine Pulver derselben mit concentrirter Schwefelsäure bis eben zur Trockniss abraucht, den Rückstand mit Wasser auszieht und einen Tropfen der Lösung auf dem Objectglase verdunsten lässt. Vollkommen ausgebildete Krystalle, wie sie aus etwas stärkeren Lösungen bei langsamer Verdunstung sich entwickeln, stellen meistens die Combination $- P\infty \,.\, \bar{P}\,{}^1/_2 \,.\, \infty P \infty$ in dicktafelförmiger Entwickelung dar (Fig. 129 a); bisweilen bilden sich Krystalle, welche an die rhomboëderähnliche Combination des Eisenvitriols erinnern (Fig. 129 b). Aus schwächeren Lösungen entstehen gewöhnlich tafelförmige Krystalle von rhombischen Umrissen, die spitzen Ecken des Rhombus meist etwas abgestumpft, die Krystalle nicht selten mit vierflächigen Vertiefungen (Fig. 122 c). Durch Zerrformen gehen sie endlich in blattförmig gefiederte und gelappte Aggregate über (Fig. 129 d). Letztere wären mit den Wachsthumsformen

des Berylliumsulfates zu verwechseln; sie polarisiren jedoch viel stärker als letzteres und unterscheiden sich besonders durch ihr Verhalten gegen Oxalsäure. — Manchmal bilden sich sechsseitige Lamellen mit einem Winkel von ca. 90° am Ende (Fig. 129 e).

b. Yttriumoxalat.

Aus neutralen oder nur schwach sauren Yttriumlösungen fällt Oxalsäure oder oxalsaures Ammon das Yttriumoxalat, im Ueberschusse der Fällungsmittel löslich. Da sich bei gleichbleibenden Modificationen der Fällung Salze von gleichen morphologischen Eigenschaften bilden, lassen sich die Verbindungen wohl zum Nachweis für die Gegenwart des Yttriums verwenden.

Wenn man neben einem Tropfen einer nicht allzu sehr verdünnten Lösung von Yttriumsulfat auf dem Objectglase einen Tropfen Oxalsäurelösung setzt und dieselben in Verbindung bringt, so dass eine allmälige Vermischung stattfindet, so zeigt sich zuerst eine weisse flockige Trübung, in welcher man unter dem Mikroskop sehr bald kuglige, büschel- und sternförmige Aggregate unterscheiden kann, welche aus spiessigen, theils an die Formen des Gypses, theils an spitze Rhomboëder erinnernden Krystallen bestehen. Sie gehören ihrem optischen Verhalten nach wahrscheinlich dem monoklinen System an (Fig. 130 c, e). An isolirten Lamellen dieser Art lässt sich beobachten, dass die Auslöschungsrichtung die Längskante der Lamellen unter ca. 25° schneidet.

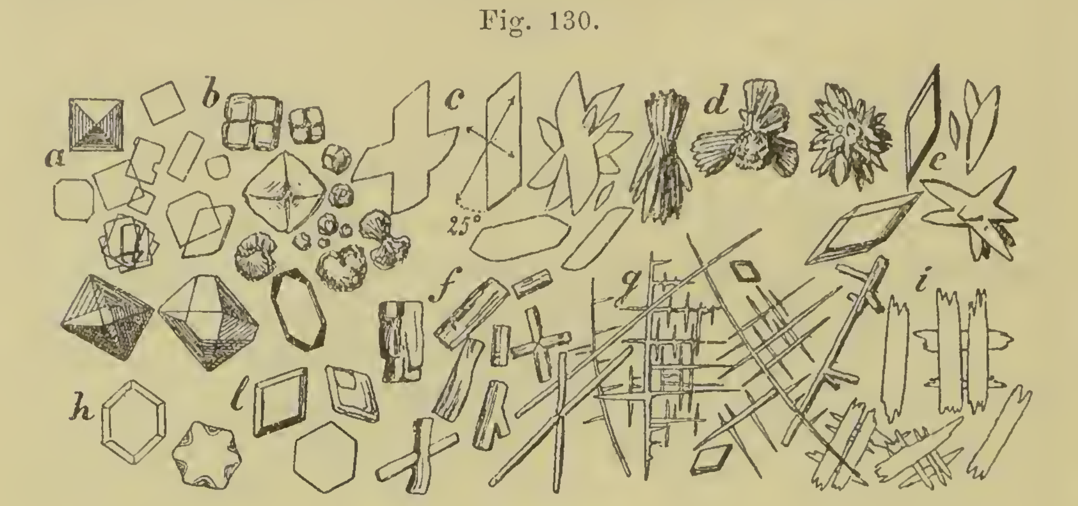
Bei weiterer Einwirkung bilden sich nicht selten kleine rectanguläre Lamellen, welche gewöhnlich an den Enden gegabelt oder ausgezähnt, oft zu kreuz- und gitterförmigen Gruppen verbunden sind (Fig. 130 i). Sie zeigen, wie die vorher besprochenen, lebhafte Polarisationserscheinungen, löschen jedoch parallel und rechtwinklig zu ihrer Längsrichtung aus und gehören wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an. Gegen Ende der Einwirkung, besonders in der Zone, in welcher die beiden Lösungen zuletzt sich vereinigen, entstehen sehr viele kleine, aber scharf ausgebildete, quadratische oder durch Abstumpfung der Ecken oktogonale Täfelchen, welche, wenn sie flach auf dem Objectglase liegen, zwischen den gekreuzten Nicols dunkel bleiben, demnach sicher tetragonal sind (Fig. 130 a). Durch Aggregation bilden sie dicktafelförmige Massen von annähernd quadratischem Umrisse, oft mit zwei Einschnürungen, welche entweder den Seiten

oder den Diagonalen parallel liegen; in stärkeren Lösungen erscheinen sie oft als kuglige und knospenförmige Gruppen (Fig. 130 b).

Verdunstet man auf einem Objectglase einen Tropfen einer Yttriumsulfatlösung, bis sich Krystalle dieses Salzes gebildet haben und lässt dann einen Tropfen starker Oxalsäure allmälig an die Krystalle treten, so kann man beobachten, wie sich auf den letzteren massenhaft die knospenförmigen Gruppen der Oxalate entwickeln und wie am Schlusse der Einwirkung sich ausschliesslich das tetragonale Salz bildet.

Durch Fällung sehr verdünnter, kochend heisser Yttriumsalzlösungen vermittelst Oxalsäure erhält man stets das rhombische

Fig. 130.



Yttriumoxalate.

Oxalat und zwar entweder in kürzeren oder längeren unregelmässig cannelirten Säulchen (Fig. 130 f), welche in ihrem Ansehen an die prismatischen Sechslinge des Aragonits erinnern oder in langspiessigen, oft gekrümmten Krystallnadeln, von welchen andere unter rechten Winkeln abzweigen; an den letzteren befindet sich in der Regel eine dritte Generation von rechtwinklig angesetzten Dornen (Fig. 130 g). Beide Formen treten bisweilen neben einander auf.

Unter den zuerst beschriebenen Säulchen finden sich einzelne, welche aufrecht auf dem Objectglase stehen und dann zeigt es sich, dass sie meistens einen sechseckigen Querschnitt besitzen und sich im polarisirten Lichte als Sechslinge des rhombischen Systems zu erkennen geben (Fig. 130 h). Seltener findet man Krystalle von einfachem Bau mit rhombischem Querschnitte. Solche stellen sich häufiger an dem übrigens isomorphen Erbium-

oxalat ein. Der spitze ebene Winkel dieser rhombischen Formen beträgt 72 bis 73° (Fig. 130 l).

Die gerieften Säulchen, sechsseitigen und rhombischen Tafeln und die vorher beschriebenen langspiessigen Krystalle gehören wahrscheinlich einem und demselben Salze an.

Bei der Fällung sehr verdünnter heisser Lösungen von Yttriumsulfat durch oxalsaures Ammonium erhält man einen Niederschlag, der aus sehr dünnen quadratischen und oktogonalen Blättchen des tetragonalen Systems besteht (Fig. 130 a).

Bei Anwendung von neutralem Kaliumoxalat als Fällungsmittel erhält man vorwiegend tetragonales Salz, aus sehr verdünnten heissen Lösungen oft tetragonale Pyramiden von oktaëderähnlichen Verhältnissen. Eine den Formen nach mögliche Verwechslung des tetragonalen Yttriumoxalates mit oxalsaurem Kalk ist durch das Verhalten gegen Schwefelsäure ausgeschlossen. Es genügt, ein Tröpfchen Schwefelsäure zu den Niederschlägen zu bringen, um bald wieder die bekannten Formen des Yttriumsulfates entstehen zu sehen; oxalsaurer Kalk setzt sich mit Schwefelsäure ziemlich schnell in Gyps um.

In allen diesen Reactionen verhalten sich die Erbiumsalze gerade so wie die Yttriumsalze und lassen sich von denselben nicht trennen.

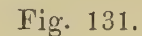
§. 48. Zink.

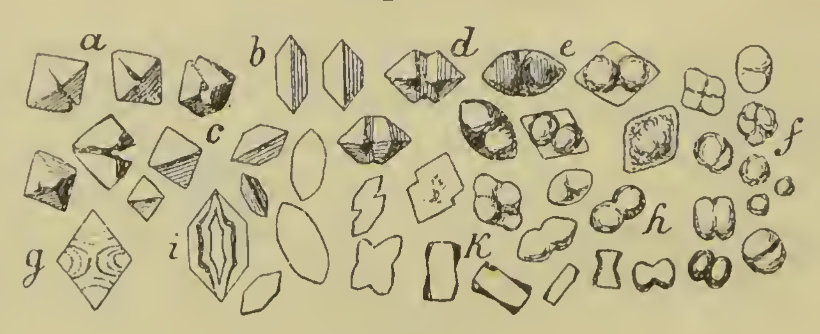
Die bekannten Reactionen der Zinkverbindungen vor dem Löthrohre reichen bei Anwendung geringer Substanzmengen manchmal nicht aus, um die Gegenwart von Zink mit Sicherheit nachzuweisen. Eine für alle Fälle ausreichende mikroskopische Reaction auf Zink fehlt zwar bis jetzt noch, doch können die nachstehend beschriebenen Zinksalze bisweilen mit Vortheil benutzt werden, um kleine Mengen von Zink zu erkennen.

a. Zinkoxalat.

In neutralen oder nicht allzu sauren Zinklösungen bringt Oxalsäure oder oxalsaures Ammonium einen weissen Niederschlag hervor, welcher bei ausreichender Verdünnung stets krystallisirt ist. Die einfachsten Krystalle erscheinen als Täfelchen von rhombischen oder symmetrisch sechsseitigen Umrissen (Fig. 131).

Durch eine Reihe von Zwischenformen stehen dieselben mit Bildungen in Verbindung, welchen ein rhombisches Doma (Fig. 131 b, c) oder eine stumpfe rhombische Pyramide zu Grunde liegt (Fig. 131 a). Solche Formen erscheinen sehr oft zwillingsartig verwachsen (Fig. 131 d) und laufen in elliptische, in der Mitte eingeschnürte Zerrformen aus (Fig. 131 h). Daran reihen sich doppelkuglige Gebilde, welche nicht selten auf einer dünnen rhombischen Tafel symmetrisch aufsitzen, so dass die Verbindungslinie der beiden Kugelcentren mit der Makrodiagonale zusammenfällt (Fig. 131 e). Die dünnsten Täfelchen zeigen manchmal einfache Auslöschung nach den Diagonalen; bei vielen kommen zwischen gekreuzten Nicols eigenthümliche, farbige Interferenzfiguren zur Erscheinung,


Fig. 131.



Zinkoxalat.

welche vollkommen den Axenbildern optisch zweiaxiger Krystalle gleichen (Fig. 131 g[1]). Auch die in Fig. 131 b dargestellten dachförmigen Krystalle zeigen oft eigenthümliche Interferenzlinien, welche auf ihre ungleiche Dicke zurückzuführen und in der Fig. 131 i durch dunkle Linien schematisch dargestellt sind. Die kugligen Formen zeigen Aggregatpolarisation. Neben diesen Formen, die bei stärkeren Lösungen in mehrfach zusammengesetzte Klümpchen übergehen, finden sich Gestalten, welche wie zwei unter spitzem Winkel verwachsene rectanguläre Prismen aussehen (Fig. 131 k). In den Zerrformen erscheinen sie als rectanguläre, in der Mitte der Langseite eingeschnürte Tafeln.

In Verbindungen oder Gemischen, welche neben wenig Zink viel Kupfer enthalten, wie in manchen Fahlerzen, erschwert das sich bildende Kupferoxalat die Erkennung des Zinksalzes oder verhindert sie gänzlich. In solchen Fällen bleibt nichts übrig, als aus der durch Abdampfen mit Salzsäure von der Salpetersäure

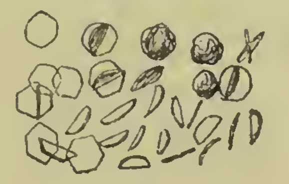
[1]) Die punktirten Linien in der Fig. 131 g geben die Lage der Interferenzcurven an.

befreiten Lösung das Kupfer durch einen Schwefelwasserstoffstrom oder auf galvanischem Wege abzuscheiden und hierauf in der decantirten oder filtrirten Lösung das Zink vermittelst Oxalsäure nachzuweisen. In dem Tetraëdrit von Kapnik, der 7 Proc. Zink enthält, lässt sich bei Anwendung von 3 mg Substanz das Zink auf diese Weise sehr deutlich nachweisen. Bei Messing mit 25 Proc. Zink ist der Nachweis des Metalles ohne vorhergehende Abscheidung des Kupfers zu führen. In dem Oxalsäureniederschlage (auf dem Objectglase) erscheinen die grösseren rhombischen Formen des Zinkoxalates neben den kleinen Krystallkügelchen des Kupfersalzes. Noch deutlicher heben sie sich hervor, wenn man die trocken gewordenen Niederschläge durch Anhauchen befeuchtet und über ein mit Schwefelwasserstoff gefülltes Reagensglas bringt, wodurch das Kupfersalz schwarz und undurchsichtig wird, während das Zinksalz unverändert bleibt.

b. Zinkchromat.

In neutralen oder schwach sauren Zinksulfatlösungen bringt Kaliumchromat einen gelben Niederschlag hervor, welcher aus

Fig. 132.



Zinkchromat.

sehr kleinen tafelförmigen Krystallen $\infty P . 0 P$ des hexagonalen Systems besteht (Fig. 132). In stärkeren Lösungen bilden sich kuglige Aggregate. Auch diese Reaction ist bei Gegenwart von Kupfersalzen nicht anwendbar, weil sich dabei ein gelbbrauner voluminöser Niederschlag von Kupferchromat bildet, welcher die Bildung des Zinksalzes zu verhindern scheint.

§. 49. Zinn.

Ein mikroskopischer Nachweis der Gegenwart von Zinn lässt sich bei Lösungen, welche das Metall als Oxydulsalz enthalten, durch die Bildung von Oxalat (a) oder Arseniat (b) führen; ist

dasselbe als Chlorid in Lösung, so empfiehlt sich der Nachweis als Cäsiumzinnchlorid (c), welcher im Allgemeinen die bequemste und sicherste Methode bietet. Schwierigkeiten ergeben sich nur, wenn es sich darum handelt, die natürlichen Verbindungen des Zinns in Lösung zu bringen. Der Zinnstein (Kassiterit) ist in keiner Säure löslich. Wenn auch seine Reduction zu metallischem Zinn vor dem Löthrohre verhältnissmässig leicht von statten geht, so werden dabei doch immer grössere Substanzmengen — 5 bis 10 mg wenigstens — erforderlich sein, wenn man Metallkörner erhalten will, die gross genug sind, um sich noch weiter behandeln zu lassen. Geringe Mengen von Zinnstein lassen sich im Glaskölbchen durch Schmelzen mit entwässertem Natriumcarbonat und Cyankalium reduciren. Noch leichter erfolgt die Reduction, wenn man das Mineral an einen mit geschmolzenem Cyankalium getränkten Kohlensplitter anschmilzt. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Mineralprobe nicht zu pulverisiren, damit man ein einziges grösseres Metallkorn erhält, welches durch Pulverisiren der geschmolzenen Masse und Abschlämmen leicht von den kohligen Theilen zu trennen ist. Das erhaltene Metallkorn wird ausgeplattet, mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure in einem Kölbchen bis zum Kochen erhitzt und die Lösung vorsichtig bis auf eine ganz geringe Menge eingeengt. Sie enthält dann Zinnchlorür und wird nach a. und b. geprüft. Erwärmt man sie und fügt Kaliumchlorat hinzu, so bildet sich Zinnchlorid, welches nach c. geprüft werden kann.

In gleicher Weise lässt sich das Zinn aus Legirungen in Chlorür oder Chlorid überführen. Der Stannin (Cu, Zn, Sn, Fe, S) wird durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Kaliumchlorat zersetzt. Zinnsäure (α und β) muss wie Zinnstein behandelt werden.

a. Stanno-oxalat.

Neutrale oder nur schwach saure Lösungen von Zinnoxydulsalzen geben mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammonium einen stets krystallisirten Niederschlag, dessen Formen zwar gewöhnlich nur Skelette, aber durch charakteristischen Bau ausgezeichnet sind. Die einfachsten und zugleich kleinsten Krystalle sind dachförmige Prismen von trapezoidalen Umrissen (Fig. 133 a) oder seltener rhomboëderähnliche Körper (Fig. 133 b), manchmal zu sternförmigen Gruppen vereinigt (Fig. 133 c). Einkerbungen an

den Enden der Prismen (Fig. 133 d) führen zu den vorherrschenden Skelettformen (Fig. 133 e), welche oft schmetterlingähnlich gestaltet sind und nicht selten an die Skelettformen des Kaliumbitartrats oder des Magnesiumammonium-Phosphates erinnern. Sie gehören einem klinoaxen System an; eine Auslöschungsrich-

Fig. 133.



Stanno-oxalat.

tung schneidet die Längskanten der Formen unter ca. 14 bis 15°. Zwillingsbildungen lassen sich im polarisirten Lichte häufig erkennen.

Neben diesen Formen treten lange, spiessige Prismen auf, welche einem anderen Salze angehören dürften. Sie löschen parallel ihrer Längsaxe aus.

Das Salz ist in überschüssig zugesetzter Oxalsäure kaum löslich.

b. Stannoarseniat.

Schwach saure Lösungen von Zinnchlorür geben mit Kaliumarseniat einen weissen Niederschlag, welcher grossentheils flockig

Fig. 134.



Stannoarseniat.

ist, daneben aber auch Krystalliten von sehr charakteristischen Formen zeigt. Am seltensten erscheinen einfache, dünne Lamellen von unregelmässig rautenförmigen Umrissen (Fig. 134 a), welche an den Enden sehr oft getheilt und zerfasert sind (Fig. 134 b). Sie gehen entweder in lange, gekrümmte Trichiten (Fig. 134 c) oder in eigenthümlich verschnörkelte Dendriten über (Fig. 134 d), welche letzteren sich nicht selten am Ende einer rautenförmigen Lamelle entwickeln (Fig. 134 e).

c. Cäsiumzinnchlorid.

Da das Cäsiumzinnchlorid, dessen Formen schon früher (§. 9) beschrieben wurden, selbst in starker Salzsäure schwer löslich ist, eignet sich die Reaction besonders, um das Zinn neben anderen Metallen, z. B. Eisen, Zink, Kupfer etc. nachzuweisen. Obwohl das Cäsiumchlorid selbst ebenfalls tesseral krystallisirt, ist doch bei der Leichtlöslichkeit desselben eine Verwechslung ausgeschlossen. Das Doppelsalz lässt sich durch Auswaschen auf dem Objectglase von etwa überschüssig zugesetztem Cäsiumchlorid befreien. — Bei Gegenwart von Eisenchlorid behalten die Krystalle des Doppelsalzes selbst nach dem Auswaschen eine gelbliche Farbe. Es ist noch zu ermitteln, ob Eisenchlorid dabei mechanisch oder chemisch gebunden festgehalten wird.

§. 50. Zirkonium.

a. Natriumzirkoniat.

Durch länger dauerndes Schmelzen (3 bis 5 Minuten) von Zirkonpulver mit Natriumcarbonat in der Platinschlinge vor dem Löthrohre bildet sich neben Natriumsilicat, welches aus dem Schmelzproducte durch Wasser ausgezogen werden kann, ein unlösliches Natriumzirkoniat von der Zusammensetzung $Na_2 Zr_8 O_{17} + 12 H_2 O$ [1]). Dasselbe ist stets krystallisirt und erscheint bei starker Vergrösserung (500 : 1) in kleinen hexagonalen Tafeln und in polarisirenden Krystallkörnern.

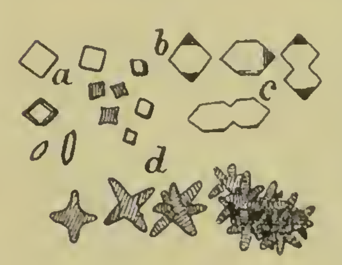
---

[1]) Hiortdahl, Ann. Chem. Pharm. 137, 236.

b. Kaliumzirkoniat (?).

Ein in seiner Zusammensetzung noch nicht näher bestimmtes, morphologisch aber gut charakterisirtes Zirkoniumsalz erhält man durch Zusammenschmelzen von Zirkonpulver mit Fluorwasserstofffluorkalium. Wenn man in der Platinschlinge einen Theil Zirkonpulver mit dem 15- bis 20fachen Volumen Fluorwasserstofffluorkalium zusammenschmilzt, erhält man eine in der Hitze klare Perle, in welcher kleine unlösliche Flocken schweben; bei relativ grösseren Mengen von Zirkon bildet sich eine aufgequollene, stark leuchtende Masse, welche nicht in Fluss zu bringen ist. Die besten Resultate erhält man, wenn die Schmelzung so lange fortgesetzt wird, bis das angewandte Fluorkalium etwa zur Hälfte verflüchtigt ist. Die vollkommen geschmolzene, nach dem Erkalten trübe Perle zerfällt in einer reichlichen Menge Wasser unter Abscheidung eines unlöslichen Rückstandes, der sich unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung (500 : 1) als ein lockeres Haufwerk sehr kleiner farbloser Krystalle von rhombischen und quadratischen Umrissen und starker Polarisation erweist (Fig. 135 a). Sie gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an und repräsentiren vorherrschend die Combination $\infty P . 0P$. Die Auslöschungsrichtungen auf den rhombischen Flächen liegen diagonal, der ebene spitze Winkel dieser Flächen misst etwa 80°. Die bestausgebildeten Krystalle zeigen neben den angegebenen Formen auch noch die Flächen eines Brachydomas in untergeordneter Entwickelung (Fig. 135 b); nicht selten sind sie zwillingsartig verwachsen nach $\infty \breve{P} \infty$ (010) (Fig. 135 c).

Fig. 135.



Kaliumzirkoniat.

Die Verbindung ist sehr beständig und wird selbst durch Abdampfen mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure kaum angegriffen, ein Umstand, der ihren Werth für den Nachweis von Zirkon erhöht.

Den Formen nach könnte die Verbindung mit dem gewässerten Fluorkalium (s. o. §. 19 h) verwechselt werden, welches beim Verdunsten der Lösung auskrystallisirt, jedoch in Wasser leicht löslich ist.

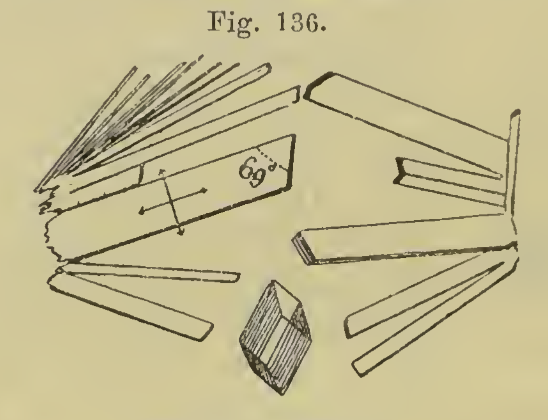
Aus Eudialyt ist das Salz nur schwierig, aus Wöhlerit nicht zu erhalten.

Bei der Schmelzung von Zirkonerde mit Fluorkalium erhält man eine Masse, welche bei der Auflösung in Wasser nur amorphe Flocken zurücklässt. Setzt man der Schmelzmasse Kieselsäure zu, so besteht der in Wasser schwer lösliche Theil des Schmelzproductes vorherrschend aus Krystalliten von der unter Fig. 135 d dargestellten Form, welche in viel Wasser löslich sind. Das aus Zirkonpulver zu erhaltende Salz erlangt man dabei aber nicht. Auch durch Schmelzen von Zirkonpulver mit Kaliumcarbonat werden andere Verbindungen von undeutlicher Krystallisation gebildet.

c. Zirkoniumoxychlorid.

Die Auflösung von Zirkonerde in Salzsäure bildet bei der Verdunstung über Schwefelsäure ein Haufwerk von sehr feinen,

Fig. 136.



Zirkoniumoxychlorid.

flachen, prismatischen Krystallen, welche eine schiefe Endigung besitzen (Fig. 136). Der spitze Winkel α am Ende der Krystalle misst beiläufig 69°. Eine Auslöschungsrichtung liegt der Längskante der Krystalle parallel. Die Verbindung ist zerfliesslich.

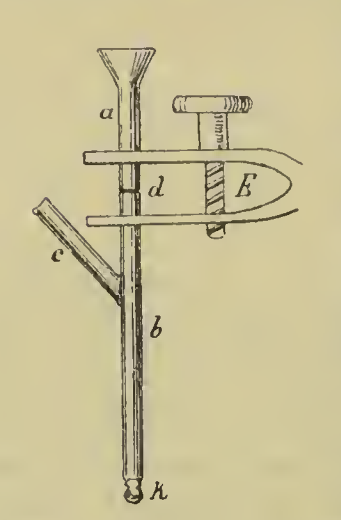
Anhang.

---

1. Das Filtriren.

Eine Reihe von mikrochemischen Methoden, namentlich alle jene, bei welchen Trennungen vorzunehmen sind, scheitern in der Praxis an der Schwierigkeit, mit welcher Filtrationen bei geringen Substanzmengen verbunden sind. Die in der Einleitung angegebene, dem gewöhnlichen Verfahren sich anschliessende einfache Methode durch einen Papiertrichter zu filtriren, setzt Flüssigkeitsmengen von mindestens 300 bis 400 cmm voraus. Die Rückstände sind dann auf einem Filtrum von etwa 2,5 bis 3 cm Durchmesser ausgebreitet und von demselben ohne erhebliche Verluste nicht zu trennen. Wenn es sich darum handelt, den Rückstand ohne Verlust zu erhalten, lässt sich das Verfahren anwenden, welches schon von Beudant vorgeschlagen wurde und darin besteht, dass man ein befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier mit dem einen Ende in ein flaches Uhrglas legt, in welchem sich die abzufiltrirende Flüssigkeit befindet, während das andere gerade abwärts gebogene Ende in ein darunter stehendes Uhrglas reicht. Das Papierstreifchen thut dann für die Flüssigkeit den Dienst eines Hebers; ungelöste Theile bleiben auf dem oberen Uhrglase. Es lässt sich sogar eine selbstthätige Auswaschung des Rückstandes dadurch bewerkstelligen, dass man in geringer Entfernung über dem ersten oberen Uhrglase noch ein drittes mit destillirtem Wasser anbringt und dasselbe in gleicher Weise mit dem Rückstande durch ein Papierstreifchen verbindet.

In vielen Fällen wird der in Nachstehendem beschriebene und abgebildete Filtrirapparat gute Dienste leisten. Derselbe besteht aus zwei Glasröhren *a* und *b* von gleichem Kaliber — 4 mm lichter Weite bei mindestens 1 mm Wandstärke —, welche an den gegen einander gekehrten Enden glatt abgeschliffen und in einer federnden Holz- oder Metallklammer *E* mit Klemmschraube so befestigt sind, dass sie mit den abgeschliffenen Enden genau gegen einander gepresst werden können. Die Klammer kann zweckmässig mit einem Stativ leicht lösbar verbunden werden. Die obere Glasröhre besitzt allenfalls eine trichterförmige Erweiterung zum Eingiessen der zu filtrirenden Flüssigkeit; die untere Glasröhre ist mit einem schief aufwärts gerichteten communicirenden Rohrstücke versehen, über welches ein Kautschukschlauch zum Saugen geschoben wird; am unteren Ende ist sie während der Filtration durch einen Kork oder einen eingeschliffenen Glasstöpsel *k* verschlossen. Soll filtrirt werden, so bringt man zwischen die abgeschliffenen Enden der beiden Glasröhren bei *d* ein doppeltes angefeuchtetes Scheibchen von schwedischem Filtrirpapier, welches den Rand der Glasröhren etwa um 1 mm überragt, presst vermittelst der Schraube die Enden der Röhren sanft, aber genügend an einander und saugt an dem an *c* befestigten Kautschukschlauch. Die Filtration (selbst eines frisch gefällten Niederschlages von Baryumsulfat) geht in kürzester Zeit klar und glatt von statten; leicht lässt sich damit ein ausreichendes Auswaschen verbinden. Nach Lösung der Klemmschraube und sanftem Oeffnen der Feder lässt sich das Scheibchen von Filtrirpapier mit Hülfe einer kleinen Zange abnehmen; der Rückstand befindet sich in einem kleinen Kreise von 4 mm Durchmesser angesammelt und kann mit Hülfe einer feinstrahligen Spritzflasche ohne erheblichen Verlust von dem Papier getrennt werden.



Für grössere Flüssigkeitsmengen muss das untere Glasrohr natürlich eine grössere Länge erhalten oder durch eine kugelförmige Erweiterung desselben vorgesorgt werden. Letztere bedingt jedoch den Uebelstand, sich schwer reinigen zu lassen.

2. Die Präparate.

Wenn auch die Herstellung mikroskopischer Präparate zum Zwecke der Vergleichung und Demonstration nicht ohne Nutzen ist, so darf man doch nicht vergessen, dass ein einziger Niederschlag oder eine einzige Krystallisation selten alle Formen aufweist, welche für eine Verbindung von Wichtigkeit sind, dass man deshalb in der Regel eine und dieselbe Verbindung mehrmals unter verschiedenen Bedingungen als Präparat anzufertigen hat, wenn man ein vollständiges Vergleichsmaterial zu gewinnen beabsichtigt und dass man durch die Unterlassung dieser Maassregel, indem man seine Vergleichung bloss auf ein einzelnes Präparat stützt, unter Umständen zu unrichtigen Urtheilen gelangen kann. Bezüglich der äusseren Beschaffenheit der Präparate gelten dieselben Regeln, die für andere mikroskopische Sammlungen zur Geltung zu kommen pflegen. Von den chemischen Verbindungen, welche hier in Betracht kommen, sind allerdings manche in keiner Weise haltbar genug, um sich aufbewahren zu lassen, z. B. viele Silber-, Quecksilber- und Bleisalze, ein grosser Theil der Kohlenstoffverbindungen u. a. m.

In den meisten Fällen erweist es sich als zweckmässig, die Krystalle nicht in ein harziges Medium zu betten, sondern sie trocken, durch ein Deckgläschen gegen den Staub geschützt, aufzubewahren. Die Befestigung der Deckgläschen erfolgt durch eine geringe Menge Canadabalsam, welche am äussersten Rande derselben aufgetragen wird.

Wenn es das Präparat irgend gestattet, wird man sich bemühen, die für die Beobachtung hinderlichen secundären Krystallisationen und Ausscheidungen des Fällungsmittels, der Mutterlauge etc. durch Auswaschen zu entfernen. Das wird durch den Umstand sehr oft begünstigt, dass die Mikrokrystalle eines Niederschlages sich ziemlich fest an das Objectglas, auf welchem die Reaction vorgenommen wurde, festsetzen, besonders bei der Fällung in der Hitze. Es ist dann nur nöthig, das Objectglas wenige Minuten lang in geneigter Stellung in ein Schälchen mit Wasser zu bringen, es behutsam wieder herauszunehmen und in steil geneigter Stellung trocknen zu lassen. Wenn der Niederschlag nicht fest genug am Objectglase haftet, bringt man denselben in ein hohes Reagensrohr, giesst Wasser bis oben auf und lässt den Niederschlag sedimentiren. Durch Decantiren lässt

sich das Waschwasser bis auf die letzten Tropfen entfernen; mit diesen bringt man den Niederschlag auf ein Objectglas und lässt entweder ohne Weiteres eindunsten oder entfernt den grössten Theil des Wassers durch Absaugen vermittelst Fliesspapier.

Freilich vertragen nur ganz unlösliche Niederschläge das Auswaschen ohne Verletzung der Krystalle; sehr geringe Grade von Löslichkeit machen sich dabei schon durch Rauhwerden der Krystallflächen bemerklich.



MIKROSKOPISCHE
REACTIONEN.

EINE ANLEITUNG

ZUR

ERKENNUNG VERSCHIEDENER ELEMENTE UND VERBINDUNGEN UNTER DEM MIKROSKOP

ALS SUPPLEMENT

ZU DEN

METHODEN DER QUALITATIVEN ANALYSE.

VON

DR. K. HAUSHOFER,

o. Professor der technischen Hochschule, a. Mitglied der Königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.

MIT 137 EINGEDRUCKTEN ILLUSTRATIONEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1885.

ANKÜNDIGUNG.

Das Mikroskop, durch dessen Verwendung eine ganze Reihe von Wissenschaften zu ungeahnter Entwickelung gelangte, ist auch für den arbeitenden und forschenden Chemiker heutzutage ein kaum zu entbehrendes Hülfsmittel in seinen Untersuchungen geworden.

Viele Verbindungen sind entweder als Niederschläge oder durch Verdunsten ihrer Lösungen in kleinen Krystallen zu erhalten, deren Formen, dem freien Auge unkenntlich, unter dem Mikroskop zu einem charakteristischen Merkmal für die Gegenwart bestimmter Körper werden. Denn die Krystallisation einer Verbindung gehört — unter gewissen, meist leicht einzuhaltenden Bedingungen — ebenso gut zu ihren constanten Eigenschaften, wie die Farbe, die Löslichkeit, der Schmelzpunkt, Siedepunkt u. s. f.

Die Methoden, welche darauf abzielen, die Gegenwart gewisser Stoffe durch krystallisirte Verbindungen derselben unter dem Mikroskop nachzuweisen, besitzen meistens den Vorzug, dass sie bei ausserordentlich geringen Substanzmengen noch anwendbar sind, ausserdem aber einen sehr geringen Apparat und die einfachsten Operationen voraussetzen. Sie müssen eine praktische Bedeutung besonders dann gewinnen, wenn es sich um den Nachweis minimaler Mengen von Stoffen handelt, für welche man anderweitige, genügend empfindliche Reactionen noch nicht besitzt.

Wenn zur Zeit nur einzelne mikrochemische Methoden dieser Art in die Praxis der Laboratorien Eingang gefunden haben, so mag die Ursache davon vorzugsweise in dem Fehlen eines geeigneten Hülfsbuches zu suchen sein.

In der vorliegenden Anleitung ist der Versuch gemacht, durch gedrängte Zusammenstellung der bekannten und durch Angabe einer grossen Anzahl neuer Methoden dieser Richtung einem heranwachsenden Bedürfnisse der chemisch-analytischen und mikroskopischen Praxis Rechnung zu tragen.

Durch längere Prüfung der Methoden im praktischen Unterricht hat sich der Verfasser die Ueberzeugung verschafft, dass die meisten in ihrer Anwendung auch für den Anfänger keine nennenswerthen Schwierigkeiten bieten.

Als eine wesentliche Erleichterung für das Verständniss und die Vergleichung ist dem Buche eine grosse Zahl von Abbildungen beigegeben.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Grundriss der Geologie.

Von **Carl Vogt.**

Mit 473 Holzstichen. 8. geh. Preis 7 *M.*

Lehrbuch

der

Geologie und Petrefactenkunde.

Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte.

Von **Carl Vogt.**

Vierte vermehrte und verbesserte Auflage.

In 2 Bänden. Mit zahlreichen Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 26 *M*

Natürliche Geschichte der Schöpfung

des Weltalls, der Erde und der auf ihr befindlichen Organismen, begründet auf die durch die Wissenschaft errungenen Thatsachen.

Aus dem Englischen nach der sechsten Auflage von

Carl Vogt.

Zweite verbesserte Auflage. Mit 164 Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 5 *M.*

Lehrbuch der Mineralogie

unter

Zugrundelegung der neueren Ansichten in der Chemie für den Unterricht an technischen Lehranstalten, Realschulen und Gymnasien

bearbeitet von

Dr. Max Zaengerle,

Professor am Königlichen Realgymnasium zu München.

Vierte verbesserte Auflage. Mit 238 Holzstichen und einer geognostischen Tafel in Farbendruck. gr. 8. geh. Preis 2 *M.*

Grundriss der Chemie und Mineralogie

nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft für den Unterricht an Mittelschulen, besonders Gewerbe-, Handels- und Realschulen

bearbeitet von

Dr. Max Zaengerle,

Professor am Königlichen Realgymnasium zu München.

Erster Theil. **Anorganische Chemie und Mineralogie.** Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 4 *M.*

Zweiter Theil. **Organische Chemie.** Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 2 *M.*

Lehrbuch der Chemie

nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft für den Unterricht an technischen Lehranstalten bearbeitet von

Dr. Max Zaengerle,

Professor am Königlichen Realgymnasium zu München.

Zweite verbesserte Auflage. Mit Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 7 *M.* 20 *₰*











